Über die Abspaltung

von

Kohlenmonoxyd aus organischen Verbindungen.

Von

Dr. Bolesław von Siemiradzki.

Über die Abspaltung

von

Kohlenmonoxyd aus organischen Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Bolesław von Siemiradzki

aus Rom.

ACAD. LIBR. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

—

1908

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0074

Cieniom nieodżałowanego Ojca

Drogiej Matce.

EINLEITUNG.

Während der letzten Jahre ist von A. Bistrzycki und seinen Mitarbeitern festgestellt worden, daß eine Reihe von tertiären Säuren beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure mit überraschender Leichtigkeit Kohlenoxyd abspaltet, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen erst bei mäßigem Erwärmen. Durch diese Beobachtung veranlaßt, beauftragte mich Herr Prof. Dr. Bistrzycki, die bis jetzt bekannten Literaturangaben über Kohlenoxyd-Abspaltungen nach Möglichkeit zusammenzustellen, sowie ferner eine Reihe von Versuchen auszuführen, um zu ermitteln, ob auch gewisse daraufhin noch nicht geprüfte Substanzen beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern.

Unter Kohlenoxyd-Abspaltung soll im folgenden nur die Eliminierung von Carbonylgruppen verstanden sein, die in den Molekülen der betreffenden Substanzen bereits vorhanden sind, nicht die Bildung von Kohlenoxyd bei Oxydationsvorgängen.

Die bis jetzt bekannten und beschriebenen Kohlen-

oxyd-Abspaltungen sind in folgenden sieben Gruppen von Verbindungen beobachtet worden :

1. Ameisensäure und ihre Derivate (S. 7).
2. α-Oxysäuren und ihre Derivate (S. 10).
3. Oxalsäure und ihre Derivate (S. 35).
4. Andere Dicarbonylverbindungen (S. 39).
5. Tertiäre Säuren (S. 46).
6. Sekundäre und primäre Säuren, die nicht den Gruppen 2 und 4 angehören (S. 68).
7. Ketone, Aldehyde, Alkohole und Äther (S. 93).

Entsprechend diesen sieben Gruppen werden die verschiedenen Kohlenoxyd-Abspaltungen im folgenden in sieben Kapiteln ausführlich erörtert werden.

Da die Anordnung der einzelnen Verbindungen nicht streng systematisch vorgenommen werden konnte, so sei zur leichteren Auffindung derselben auf das **alphabetische Register** am Schlusse verwiesen.

Ich habe die mir zugängliche Literatur bis zum März 1908 berücksichtigt. Vollständigkeit derselben ist zwar angestrebt, aber nach Lage der Sache gewiß nicht ganz erreicht worden.

I. KAPITEL.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure und ihren nächsten Derivaten.

Daß die Ameisensäure, wie auch ihre Salze, beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern, hat im Jahre 1821 zuerst Döbereiner beobachtet [1].

Der Prozeß verläuft so glatt, daß er von verschiedenen Seiten zur Erzeugung eines kontinuierlichen Stroms von Kohlenoxyd empfohlen wurde. So lassen Hutton und Petavel [2] die Ameisensäure durch ein mit feinen Öffnungen versehenes Rohr unter Druck in die heiße konzentrierte Schwefelsäure einfließen, wobei die Temperatur nicht über 150-170° steigen darf. Das entwickelte Gas wird zur Beseitigung der in geringer Menge stets beigemischten Kohlensäure durch 20 %ige Natronlauge geleitet. Einen für den gleichen Zweck geeigneten Apparat beschreibt

[1] Schweigger-Meinecke's Journ. f. Chem. und Phys. **32,** 345 (1821).

[2] Nach Erdmann's Lehrb. d. anorg. Chem., IV. Aufl., 1906, Seite 428; vergl. Chem. Ctrbl. 1904, I, 1128 und J. Soc. Chem. Ind. **23,** 87.

Allner [1]. Wegner [2] empfiehlt die gasanalytische Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds als Analysenmethode für Ameisensäure und ihre Salze.

Statt der Schwefelsäure kann auch Chlorschwefel [3], Phosphorpentachlorid [4] oder Thionylchlorid [5] angewandt werden. Den Zerfall in Wasser und Kohlenoxyd erleidet die Ameisensäure ferner beim Erhitzen auf 105° mit entwässerter Oxalsäure, oder wasserfreiem Kalium-, ev. Natriumformiat auf 150-155° [6], oder auch beim Leiten ihrer Dämpfe über erhitztes Calciumcarbid [7]; dagegen liefert sie, mit Zinkstaub erhitzt, neben Kohlenoxyd Wasserstoff [8].

In Wasser und Kohlenoxyd zerfällt die Ameisensäure größtenteils auch, wenn sie 8 Stunden auf 150-160° für sich erhitzt wird [9]. Ähnlich spaltet sich ihr Methylester [10] beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr in Kohlenoxyd und Methylalkohol:

$$HCO.OCH_3 = CO + HO.CH_3 \ ;$$

[1] Inaug.-Diss., München, 1905, Seite 36-37 (Dort auch Abbildung).

[2] Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. **42,** 427 (1903).

[3] Fehling's Neues Chem. Handwörterbuch, I, 365.

[4] Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch der org. Chem. I, 242.

[5] Moureu, Bull. Soc. Chim. [3] **11,** 1066 (1894).

[6] Lorin, Jahresber. über Fortschr. d. Chem. **1876,** 515.

[7] H. Hachn, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 1703 (1906).

[8] Jahn, Monatsh. f. Chem. I, 679 (1880).

[9] Engler und Grimm, Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 2922 (1897).

[10] Roscoe-Schorlemmer, l. c., 245.

dagegen liefert der Amylester beim Erhitzen auf 300° Kohlenmono- und -dioxyd, und zwar vorwiegend Monoxyd, Wasser und Amylen, $C_5 H_{10}$, während der Äthylester bei dieser Temperatur sowohl Kohlenoxyd, Wasser und Äthylen, wie auch Kohlendioxyd, Wasserstoff und Äthylen ergibt [1]:

$$H.COOC_2H_5 = CO + H_2O + C_2H_4$$
$$H.COOC_2H_5 = CO_2 + H_2 + C_2H_4.$$

Eine Kohlenoxydabspaltung aus letzterem Ester durch Natrium oder Natriumäthylat hat bereits Geuther [2] beobachtet.

Formamid [3] liefert bei raschem Erhitzen Kohlenoxyd und Ammoniak, daneben auch Wasser und Blausäure:

$$N \begin{cases} COH \\ H \\ H \end{cases} = \begin{matrix} H_2O + NCH \\ \text{oder} \\ CO + NH_3 \end{matrix},$$

und analog gibt Methylformamid [4] mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd Kohlenoxyd und Methylamin, mit Zinkchlorid dagegen Kohlenoxyd, Ammoniak und Kohlenwasserstoffe:

$$NH_2\,COCH_3 = CO + CH_3.NH_2 \text{ , oder}$$
$$2\,NH_2.COCH_3 = 2\,NH_3 + 2\,CO + C_2H_4$$

[1] Engler und Grimm, l. c.
[2] Zeitschrift f. Chem. **1868,** 655.
[3] Roscoe-Schorlemmer, l. c., 246.
[4] Linnemann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. II. Abt. **60,** 47 (1869).

II. KAPITEL.

Kohlenoxyd aus α-Oxysäuren und ihren Derivaten.

Erlenmeyer sen.[1] hat gezeigt, daß α-Oxysäuren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und einen Aldehyd zerfallen; so entsteht aus der β-Phenyl-α-milchsäure neben Ameisensäure der α-Phenylacetaldehyd (welcher in Form des Kondensationsproduktes $C_{24}H_{20}O_2$ isoliert wurde):

$$C_6H_5 . CH_2 . CH(OH) . COOH =$$
$$HCOOH + C_6H_5 . CH_2 . CHO ,$$

oder aus der Oxyisobutylameisensäure: Isobutyraldehyd und Ameisensäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH . CH(OH) . COOH =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\rangle CH . CHO + HCOOH \quad .$$

Man durfte daher erwarten, daß beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst zwar

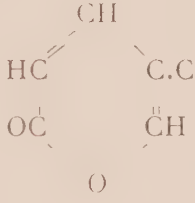
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 635 (1877); **13,** 304 (1880); vergl. **14,** 1319 (1881); Erlenmeyer und Siegel, Ann. d. Chem. **177,** 105 (1875), und A. Lipp, Ann. d. Chem. **205,** 29 (1880).

die gleiche Spaltung eintreten, daß dann aber die gebildete Ameisensäure sofort in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen würde. So ist es in der Tat, und v. Pechmann [1] war der erste, welcher diese Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, als Charakteristicum der α-Oxysäuren erkannte [2].

Das erste hierher gehörige Beispiel hat wieder Döbereiner [3] aufgefunden, der bei gelindem Erwärmen von Äpfelsäure mit Vitriolöl Kohlenoxyd erhielt. Diese Reaktion hat später v. Pechmann [4] näher studiert und festgestellt, daß die Äpfelsäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink unter Kohlenoxydabspaltung in Cumalinsäure übergeht, welche das Kondensationsprodukt des erwarteten Halbaldehyds der Malonsäure darstellt:

$$HOOC.CH_2.CH(OH).COOH =$$
$$CO + H_2O + HOOC.CH_2.CHO$$

$$2\,HOOC.CH_2.CHO = 2\,H_2O +$$



[5].

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 2542 (1884); vergl. Ann. d. Chem. **261,** 153 (1891).

[2] Die Eliminierung von Kohlenoxyd scheint auch für die α-Ketocarbonsäuren charakteristisch zu sein. (Siehe Seite 39 ff.)

[3] Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. **26,** 276 (1819).

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 937 (1884).

[5] Nach Oechsner de Coninck und Raynaud, Comptes rend. **135,** 1351 (1902), wird bei dieser Reaktion auch etwas Kohlendioxyd gebildet.

Anders verläuft die Reaktion beim Kochen der Äpfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure, indem unter Abspaltung beider Kohlenoxyde Acetaldehyd gebildet wird. Vermutlich tritt dabei zuerst Eliminierung des Kohlendioxyds ein, worauf dann die resultierende Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure (resp. Wasser und Kohlenoxyd) gespalten wird [1]. Einen ähnlichen Zerfall erleidet die Äpfelsäure sowie ihre Alkalisalze bei der Electrolyse [2].

Wieder war es Döbereiner [3], der zuerst die Entwicklung des Kohlenoxyds bei der Einwirkung von fast siedender rauchender Schwefelsäure auf die Weinsäure konstatierte. Dumas und Piria [4] bestätigten diese Angabe und fanden, daß beim langsamen Erhitzen der Weinsäure mit einem Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd und erst gegen das Ende der Operation Kohlendioxyd gebildet wird; sie schrieben die Entstehung des letzten Gases der oxydativen Wirkung der Schwefelsäure auf Kohlenoxyd zu. Bouchardat [5] hat als Zersetzungsprodukte bei dieser Reaktion Brenztraubensäure und Glykolsäure, die nach ihm

[1] Weith; Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 1744 (1877).
[2] Bourgoin, Bull. Soc. Chim. [2], **9**, 427 (1868).
[3] Gilbert's Ann. d. Phys. **72**, 201 (1822).
[4] Ann. de Chim. et de Phys. [2], **5**, 363 (1842).
[5] Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 495 (1880); vergl. auch Oechsner de Coninck und Raynaud, Comptes rendus **135**, 1351 (1902), welche dabei auch das Auftreten eines mit schwach leuchtender Flamme brennenden Gases (CH_4?) beobachteten.

durch Wasseranlagerung aus dem intermediär gebildeten Glyoxal entsteht, isoliert:

$$C_4H_6O_6 = H_2O + CO_2 + C_3H_4O_3$$

$$C_4H_6O_6 = 2\,H_2O + 2\,CO + C_2H_2O_2$$

$$C_2H_2O_2 + H_2O \quad C_2H_4O_3 \ .$$

Auf gleiche Weise entwickelte Robiquet im Jahre 1837 [1] Kohlenoxyd aus Citronensäure [2] und Pelouze im Jahre 1845 [3] (bei einer Temperatur von 130°) aus der Milchsäure. Letzterer empfiehlt sogar diese Abspaltung von Kohlenoxyd als bequeme Darstellungsweise desselben. Auch die Darstellung aus Citronensäure wird als leicht und zweckmäßig angeraten. Nach einer Vorschrift [4] werden 500 g bei 150° geschmolzener Citronensäure in einem Kolben von 5 Liter Inhalt mit 550 ccm Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt. Das in kleiner Menge gebildete Kohlendioxyd wird durch Kalilauge absorbiert. In der Schwefelsäure

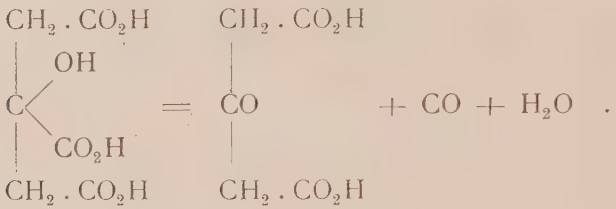
[1] Ann. de Chim. et de Phys. [2] **65,** 86 (1837); vergl. auch Gmelin, Handb., IV. Aufl., 1852, **5,** 831; Geuther und Hergt, J. f. pr. Chem. [2] **8,** 372 (1873) (hier mit Salzsäure im Rohr); Wilde, Ann. d. Chem. **127,** 170 (1863).

[2] Nach Oechsner de Coninck und Raynaud, l. c., liefert die Citronensäure beim Erhitzen mit Glycerin etwas Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd und wahrscheinlich Methan.

[3] Ann. d. Chem. **53,** 121 (1845). Bezüglich letzterer drei Säuren vergl. auch Vangel, Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 356 (1880).

[4] Erdmann's Lehrbuch d. anorg. Chemie, IV. Aufl. 1906, Seite 428.

bleibt am Schluß der Reaktion die Acetondicarbonsäure zurück [1]. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung:



Wird aber die Temperatur gesteigert, dann zerfällt gegen 130° die gebildete Acetondicarbonsäure in Aceton und Kohlendioxyd.

Was die oben erwähnte Milchsäure anbelangt, so lieferte in einem von mir angestellten Versuch ein käufliches syrupförmiges Präparat derselben (Kahlbaum), dessen Titrierung 74,4 % der Säure ergeben hatte [2], beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd reichlich, doch nicht quantitativ:

0,1560 g Substanz gaben
26,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 706 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für 74,4 %-ige Säure $C_3H_6O_3$ — CO:
CO 18,14 %	23,14 %

[1] v. Pechmann, Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2542 (1884).

[2] Nach Degener (Festschrift der Techn. Hochschule, Braunschweig, 1897, 459; vergl. Chem. Ctrbl. 1897, II, 936) verbraucht die Milchsäure bei 0° so viel Alkali, als der Carboxyl-

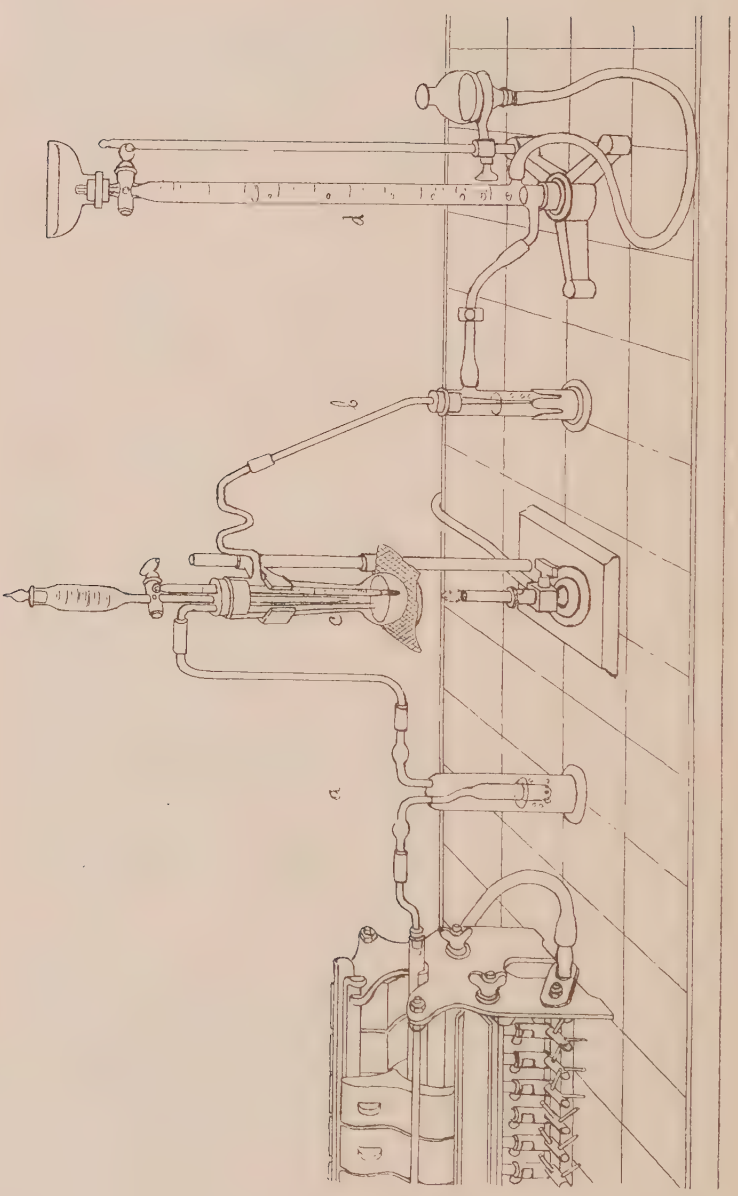
Wegen eintretender Schwärzung der Lösung wurde nicht höher als auf 130° erhitzt. Die Gasentwicklung begann schon bei etwa 35°. Die titrimetrische Bestimmung des gleichzeitig entstandenen Schwefeldioxyds ergab 3,6 ccm SO_2.

Diese, sowie auch alle anderen von mir angestellten Kohlenoxydabspaltungen wurden nach der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode folgendermaßen ausgeführt:

Die betreffende Substanz wurde mit 25—30 ccm reiner Schwefelsäure von 94—95 % langsam in einem Kölbchen **c** besonderer Konstruktion[1] (siehe nebenstehende Skizze) erwärmt, aus dem die Luft vorher durch einen während der ganzen Operation im Gange gehaltenen Strom von Kohlendioxyd verdrängt worden war; letzteres wurde durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und behufs Entwässerung durch die in der Waschflasche **a** enthaltene konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Der Kautschukstopfen des Zersetzungskolbens ist mit drei Bohrungen versehen; durch die erste wird das Zuleitungsrohr für Kohlendioxyd geführt, in der zweiten steckt ein

gruppe entspricht; erst bei 100° werden 9-12 % mehr verbraucht, wohl zur Neutralisation der Hydroxylgruppe; die bei Zimmertemperatur ausgeführte Titration dürfte also ziemlich zutreffende Werte ergeben haben.

[1] Zu beziehen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in Zürich.


d
b
a

Thermometer, in der dritten ein Tropftrichter für die konzentrierte Schwefelsäure. Die aus dem Kolben tretenden Gase werden zunächst zur Absorption von Schwefeldioxyd durch einen Zylinder **b** mit kaltgehaltener konzentrierter Natriumbicarbonatlösung geleitet, dann im Azotometer **d** von Schiff[1] über analytischer Kalilauge[2] aufgefangen. Das so erhaltene Kohlenoxyd erwies sich stets als lufthaltig, wie dies auch R. Meyer und Spengler[3] beobachtet haben. Ich ließ es, falls nicht anders angegeben, durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung[4] absorbieren und brachte das aus dem nicht aufgenommenen Anteil „Stickstoff" berechnete Luftquantum vom abgelesenen Kohlenoxydvolum in Abzug. Fast stets wurde in besonderen Versuchen überdies festgestellt, daß das aufgefangene Gas mit rein blauer Flamme brannte. Die Berechnung des Prozentgehaltes geschah nach der Tabelle von Wolff und Baumann für volumetrische Stickstoffbestimmung (Berlin, 1886, Springer), da die Litergewichte von Stickstoff (1,2542 g) und Kohlenoxyd (1,2506 g) für diesen Zweck als gleich betrachtet werden können.

Bei den flüchtigen, leicht sublimierenden Sub-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 (1880).

[2] Ist schon die Löslichkeit von Kohlenoxyd in Wasser sehr gering (0,00313 g CO in 100 g Wasser bei 15°, nach Landolt-Börnstein, Tabellen, III. Aufl., 1905, Seite 601), so darf man wohl annehmen, daß die Löslichkeit in analytischer Kalilauge noch geringer ist.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 951 (1905).

[4] Bereitet nach A. Winkler, Lehrb. der tech. Gasanalyse, II. Aufl., 1892, Seite 77.

stanzen, wie den Buttersäuren und der Trichloressigsäure, wurden die aus dem Zersetzungskolben heraustretenden Gase durch kalte konzentrierte Schwefelsäure geleitet, die sich in einem zweiten, dem ersten ganz ähnlichen Kolben befand und den Zweck hatte, die etwa unzersetzt entweichenden Dämpfe aufzufangen. Auch dieser Kolben wurde am Schluß der Operation auf die gewünschte Endtemperatur erwärmt.

Die gefundenen Werte für Schwefeldioxyd sind nicht konstant; sie hängen vielmehr, außer von der Natur der Substanz, auch von der Temperatur, der Dauer des Erhitzens u. a. ab. Wo sie angeführt sind, geschieht es, um anzudeuten, ob in dem betreffenden Falle viel oder wenig Schwefeldioxyd entstanden ist, ob also zugleich mit der Abspaltung von Kohlenoxyd eine größere oder geringere Oxydation der Substanz oder des Kohlenoxyds vor sich gegangen ist. Die Bestimmung erfolgte jodometrisch nach den Angaben von W. Autenrieth, Quantitative Chemische Analyse, Freiburg im Br. (1899), Seite 155. Diese Arbeitsweise ist nach Ruff und Jeroch[1] nicht einwandfrei, dürfte aber für den vorliegenden Zweck genügen.

Man könnte meinen, daß, sobald das Auftreten von Schwefeldioxyd eine Oxydation anzeigt, es zweifelhaft werde, ob das Entweichen von Kohlenoxyd tatsächlich eine Abspaltung von im Molekül der Verbindung präformierten Carbonylgruppen bedeute. Das Kohlenoxyd könnte dann ja auch einer bloßen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 409 (1905).

Oxydation des betreffenden Körpers oder aus ihm abgespaltener Atomkomplexe entstammen. Dagegen läßt sich aber geltend machen, daß die Kohlenoxydentwicklung meist schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur begann und zwar vor dem Erscheinen von Schwefeldioxyd, und daß sie fast stets beendet war, während die Bildung von Schwefeldioxyd noch andauerte. Man kann das Auftreten von Schwefeldioxyd schon äußerlich mit ziemlicher Sicherheit daran erkennen, daß in der mit Kohlendioxyd gesättigten Natriumbicarbonatlösung neben den großen Blasen der beiden Kohlenoxyde, welche sie durchstreichen, ganz kleine, langsam aufperlende Gasbläschen sichtbar werden, die herrühren von dem Kohlendioxyd, das durch das Schwefeldioxyd freigemacht wird.

Daß diese charakteristischen Bläschen wirklich das Erscheinen von Schwefeldioxyd anzeigen, ist übrigens in einem Kontrollversuch festgestellt worden: Es wurde durch den sonst leeren Apparat Kohlendioxyd geleitet; dem Gasstrom konnte durch ein Glasrohr, welches mit einem Quetschhahn versehen war, in jedem Augenblick Schwefeldioxyd aus einem Entwicklungsapparat zugeführt werden. Jedesmal, wenn der Quetschhahn geöffnet wurde, erschienen sofort in der Natriumbicarbonatlösung die Bläschen deutlich und zahlreich.

Dämpfe von Schwefelsäure werden aus dem Zersetzungskolben selbst bei 270° nicht in die Bicarbonatlösung mit hinübergerissen.

Die Substanz wurde mit der Schwefelsäure

erhitzt nicht nur, bis das aufgefangene Kohlenoxyd ein konstantes Volumen erreichte, sondern noch mindestens 10—20° darüber hinaus (oft noch viel höher), um sicher zu sein, daß die Konstanz auch bei höherer Temperatur bestehen blieb; jedoch bemühte ich mich, die Abspaltung bei möglichst niedriger Temperatur sich vollenden zu lassen.

Erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd erst beim Erhitzen auf etwa 160° oder darüber, so ist es stets fraglich, ob wirklich die Gesamtmenge dieses Gases aufgefangen wird. Ich habe nämlich festgestellt, daß die konzentrierte Schwefelsäure — ähnlich wie durch Wasserstoff[1] — auch durch eingeleitetes Kohlenoxyd schon von ungefähr 160° an reduziert wird.

Beim langsamen Durchleiten von trockenem Kohlenoxyd[2] durch 60 ccm Schwefelsäure, die auf 250—260° gehalten wurde, erhielt ich in einem Falle rund 21 ccm Schwefeldioxyd aus 400—500 ccm Kohlenoxyd, in einem zweiten Versuche rund 53 ccm Schwefeldioxyd bei Anwendung von ungefähr einem Liter Kohlenoxyd. Nascierendes Kohlenoxyd dürfte in noch höherem Maße von der Schwefelsäure oxydiert werden.

In Anschluß hieran wurde Kohlenstoff in Form von feingepulverter, sehr stark ausgeglühter Zuckerkohle mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei bildete sich gar kein Kohlenoxyd, sondern

[1] Warner, Chem. News **28**, 13 (1873).

[2] Dasselbe wurde aus Oxalsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt.

nur -Dioxyd neben Schwefeldioxyd, und zwar wieder von ca. 160° an. Die Endtemperatur des Versuches betrug 250°.

Marchand[1] hat angegeben, daß bei der Einwirkung von heißer Schwefelsäure auf Holzkohle neben Kohlen-Dioxyd auch -Monoxyd, sowie in geringer Menge Kohlenwasserstoffe auftreten und zwar in stark wechselnden Verhältnissen. Näheres hat er leider nicht mitgeteilt.

Wenden wir uns nun zu den Oxysäuren zurück.

Die einfachste α-Oxysäure, die Glykolsäure, zerfällt beim Behandeln ihres Calciumsalzes mit englischer Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$. Ebenso verhält sich ihr Anhydrid, die Diglykolsäure, $O(CH_2 . CO_2H)_2$ [2].

Nach Städeler[3] wird die α-Oxyisobuttersäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt; beim gelinden Erwärmen der Säure mit Phosphorpentoxyd erhielten Bischoff und Walden[4] Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure und andere Zersetzungsprodukte.

Aus der einfachsten aromatischen α-Oxysäure, nämlich der Mandelsäure, $C_6H_5 . CH(OH) . COOH$, ist Kohlenoxyd wiederholt und auf verschiedenen

[1] Ann. d. Chem. **56**, 217 (1845).
[2] Heintz, Ann. d. Chem. **138**, 41 (1866).
[3] Ann. d. Chem. **111**, 321 (1859).
[4] Ann. d. Chem. **279**, 111 (1894).

Wegen erhalten worden. Schon Laurent[1] beobachtete eine Entwicklung dieses Gases beim Erwärmen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure, was Klinger und Standke[2] später bestätigten. Oechsner de Coninck[3] gibt an, daß dabei neben dem Monoxyd auch kleine Mengen von Dioxyd gebildet werden und zieht daraus den Schluß, daß die Reaktion zum geringen Teil nach dem Schema

$$C_6H_5.CH(OH).COOH = C_6H_5CHO + CO_2 + H_2$$

verläuft. Genauere Angaben über die von letzterem Autor gewählten Reaktionsbedingungen stehen leider noch aus.

Auch ich habe die Mandelsäure der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure unterworfen und zwar in der Seite 15 angegebenen Art. Das Gas entwickelt sich hier von etwa 35° an. Die anfangs gelbliche Lösung färbt sich bei 60—70° dunkelgrün, schließlich schwarz. Von ungefähr 140° an konnte die Bildung von Schwefeldioxyd beobachtet werden; es wurde schließlich auf 170°—180° erhitzt.

Es lieferten:

I. 0,3370 g Substanz
23,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
22° und 720 mm Druck.

[1] Ann. de Chim. et de Phys. **65,** 203 (1837).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1214 (1889).
[3] Comptes rendus, **136,** 1469 (1903).

II. 0,2292 g Substanz
13,1 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 690 mm Druck.

III. 0,2545 g Substanz
15,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 710 mm Barometerstand.

	Gefunden :			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_8H_8O_3$ — CO :
CO	7,64 %	5,98 %	6,72 %	18,42 %

Die Menge des von der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung nicht absorbierten Gasvolumens betrug z. B. bei III 0,9 ccm.

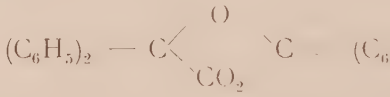
Aus diesen Zahlen ergibt sich dreierlei: nämlich 1. daß die Kohlenoxyd-Abspaltung keineswegs quantitativ erfolgt, indem die gefundenen Werte nur etwa $^1/_3$ des theoretisch berechneten betragen; 2. daß die abgespaltenen Kohlenoxyd-Volumina ziemlich stark schwanken, und 3. daß, falls überhaupt zugleich Wasserstoff entstanden ist, dieser nur in sehr geringer Menge vorliegen könnte. Das kleine in der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung nicht lösliche Gasvolumen enthält erfahrungsgemäß stets Luftstickstoff (vergl. S. 17); der eventuell gebildete Wasserstoff könnte also nur einen Bruchteil dieses Volumens ausmachen.

Auch beim Erhitzen mit Thionylchlorid [1] läßt

[1] H. Meyer, Monatsh. **22**, 441 und 792 (1901).

sich aus der Mandelsäure (wie auch aus der Benzilsäure) Kohlenoxyd abspalten, desgleichen durch Erhitzen der Säure für sich auf 220° [1].

Ähnlich der Mandelsäure (Phenylglykolsäure) verhält sich die Benzilsäure (Diphenylglykolsäure). Nach Klinger und Standke [2] entwickelt sich beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure aus 2 Molekülen der Oxysäure 1 Molekül Kohlenoxyd, was Bistrzycki und H. Schmitz [3] bestätigt haben. Dabei tritt nach Klinger und Standke eine unerwartet komplizierte Reaktion ein; es entsteht nämlich zunächst der Hauptsache nach ein chloralidartiger Körper, der Benzilsäure-Benzhydroläther,



daneben ein nicht näher charakterisiertes Produkt $C_{21}H_{13}O_2$; bei höherer Temperatur (100°) werden auch Sulfosäuren gebildet. Nach einer später erschienenen Mitteilung von Klinger und Lonnes [4] scheint die Reaktion noch komplizierter zu sein, da diese Autoren unter den Zersetzungsprodukten nicht weniger als vier verschiedene Substanzen gefunden haben,

[1] Oechsner de Coninck, Comptes rendus, **136**, 1469 (1903).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1214 (1889).

[3] Vergl. H. Schmitz, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1906, Seite 43.

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 734 (1896).

von welchen das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid,

am besten charakterisiert wurde.

Die Zersetzung der Benzilsäure durch Thionylchlorid ist oben erwähnt worden. Was den Zerfall der Säure beim Erhitzen für sich auf 180—200° betrifft, so hatten Klinger und Standke angegeben, daß er im wesentlichen nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_2 . C(OH) . COOH = (C_6H_5)_2CO + CO + H_2O$$

verläuft, also eine äquimolekulare Menge Kohlenoxyd liefert [1]. Dagegen hatte Nef [2] behauptet, daß diese Angabe irrtümlich wäre; es bilde sich vielmehr dabei keine Spur von Kohlenoxyd, sondern Kohlendioxyd, neben Diphenylessigsäure, Benzophenon und Wasser, ein Vorgang, der im Sinne folgender Gleichungen [3] verständlich wird:

$$(C_6H_5)_2 . C(OH) . COOH = (C_6H_5)_2C< + H_2O + CO_2 ;$$

$$(C_6H_5)_2 . C< + H_2O = (C_6H_5)_2CO + H_2 ;$$

$$(C_6H_5)_2 . C(OH) . COOH + H_2 = (C_6H_5)_2 . CH . COOH + H_2O .$$

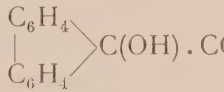
[1] Auch beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentoxyd entwickelt sich Kohlenoxyd (Klinger und Standke).

[2] Ann. d. Chem. **298**, 241 (1897).

[3] Vergl. Bistrzycki und Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4061 (1907).

Nickell[1] hat indessen gezeigt, daß beim Erhitzen der Benzilsäure wechselnde Mengen von Kohlenoxyd tatsächlich auftreten. Auch der 4,4′ Dichlorbenzilsäuremethylester spaltet sich bei 270° und darüber in Kohlenoxyd, Methylalkohol und 4,4′ Dichlorbenzophenon[2].

An die Benzilsäure schließt sich die anolog gebaute Diphenylenglykolsäure,



Daß dieselbe mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickelt, haben bereits Klinger und Standke[3] angegeben. Eine quantitative Bestimmung des letztern[4] habe ich ausgeführt. Sie ergab noch geringere Mengen von Kohlenoxyd als die Benzilsäure selbst, nämlich nur $^1/_3$ Molekül auf 1 Molekül der Säure, wenn das Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 180° getrieben wurde.

I. 0,1950 g Substanz lieferten
8,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 706 mm Barometerstand.

[1] Inaug.-Diss., Königsberg, 1899, S. 56.

[2] Montagne, Rec. des tr. chim. des Pays-Bas, **21**, 24 (1902).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1214 (1889).

[4] Dargestellt nach der Vorschrift von Bistrzycki und v. Weber (Inaug.-Diss. von v. Weber, Freiburg, Schweiz, 1905) durch Erhitzen des Phenanthrenchinons mit 10 %-iger Natronlauge.

II. 0,1830 g Substanz gaben
7,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 707 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{10}O_3$ — CO :
CO	4,78 %	4,13 %	12,39 %

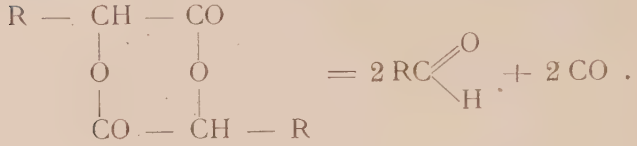
Die Menge des dabei gebildeten Schwefeldioxyds betrug 12, bzw. 15 ccm.

Wie oben erwähnt, liefern Mandelsäure und Dichlorbenzilsäuremethylester auch beim Erhitzen für sich Kohlenoxyd. Ähnlich diesen Verbindungen werden auch andere α-Oxysäuren beim Erhitzen für sich in analoger Art, wie durch konzentrierte Schwefelsäure gespalten, indem Kohlenoxyd und Wasser (Ameisensäure) entweichen und der entsprechende kohlenstoffärmere Aldehyd (Keton) gebildet wird. So hat Le Sueur[1] an der α-Oxystearinsäure konstatiert, daß sie bei 270° in Kohlenoxyd, Wasser und Heptadecylaldehyd zerfällt. Ähnlich verhalten sich einige andere Oxysäuren, so die α-Oxymargarin-, α-Oxypalmitin-, α-Oxypentadecyl- und α-Oxymyristylsäure[2].

Nach Blaise[3] wird dabei zuerst unter Wasseraustritt ein lactidartiges Anhydrid der Säure gebildet,

[1] Journ. Chem. Soc. **85,** 827 (1904).
[2] Ebenda **87,** 1888 (1906).
[3] Bull. Soc. chim. [3] **31,** 483 (1904).

welches dann Kohlenoxyd abspaltet und den betreffenden Aldehyd liefert nach dem Schema:



Für die Milchsäure ist ein solcher Zerfall schon seit langer Zeit bekannt; bereits Pelouze[1] hat beobachtet, daß sie beim Destillieren Wasser, Lactid, Aldehyd und die beiden Kohlenoxyde liefert.

Hier sei auch die Elektrolyse von Alkalisalzlösungen der α- und β-Oxysäuren erwähnt, die mehrfach Kohlenoxyd ergeben hat, so bei der Glykolsäure, Milchsäure, α- und β-Oxybuttersäure, Mandelsäure, β-Oxypropionsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Äthylweinsäure und Traubensäure[2]. Da indessen die Natur dieser Reaktion nicht ganz klar ist (Abspaltung oder Oxydation), soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Von alicyklischen α-Oxysäuren sei die Chinasäure erwähnt, eine Hexahydrotetraoxybenzoësäure, $(HO)_4 . C_6H_7 . COOH$, welche, mit rauchender Schwefelsäure übergossen, Hydrochinondisulfosäure neben Kohlenoxyd und Wasser liefert[3]. Daß dieser Prozeß

[1] Ann. d. Chem. **53,** 116 (1845).

[2] W. v. Miller und Hofer, Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 462 (1894).

[3] Hesse, Ann. d. Chem. **110,** 195 (1859): vergl. auch Wöhler, Ann. d. Chem. **51,** 145 (1844).

bezüglich der Kohlenoxydabspaltung quantitativ verläuft, wird durch den folgenden Versuch bestätigt. Angewendet wurde nicht rauchende, sondern, wie gewöhnlich, konzentrierte Schwefelsäure.

0,2270 g Substanz gaben
29,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18,5° und 708 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_7H_{12}O_6 - CO$:
CO 14,18 %	14,59 %

Die schwefelsaure Lösung ist klar und farblos; erst gegen die Endtemperatur von 120° färbt sie sich blaßgelb. Die Kohlenoxydentwicklung wird schon von 45° an bemerkbar. In der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung waren nur Spuren von Schwefeldioxyd nachweisbar.

Derivate von α-Oxysäuren sind bisher nur selten auf ihre Fähigkeit zur Kohlenoxydabspaltung untersucht worden. Eine solche tritt ein beim Destillieren von α-Phenoxyzimmtsäure[1]:

$$C_6H_5 . CH : C(OC_6H_5) . COOH - CO =$$
$$C_6H_5 . CH : C(OC_6H_5) . OH = C_6H_5 . CH_2 . COO . C_6H_5.$$

Von den Äthern der α-Oxysäuren habe ich zwei auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure

[1] Stoermer und Biesenbach, Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 1958 (1905).

geprüft, zunächst die *o*-Methoxyphenylessigsäure, $C_6H_5 . CH(OCH_3) . COOH$ [1]. Dieselbe löst sich darin schon in der Kälte unter Gasentwicklung mit gelber Farbe, die allmählich in dunkelgrün und bereits bei etwa 100° in schwarz übergeht. Die Endtemperatur des Versuches betrug 140°. Es gaben:

I. 0,2012 g Substanz
16,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
24,5° und 713 mm Druck.

II. 0,2362 g Substanz
19,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 710 mm Barometerstand.

III. 0,2338 g Substanz
19,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 713 mm Druck.

	Gefunden:			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_9H_{10}O_3 - CO$:
CO	8,85 %	9,11 %	9,06 %	16,87 %

Demnach ist annähernd ein Molekül Kohlenoxyd auf zwei Moleküle der Säure gebildet worden, das heißt ebensoviel, wie es Klinger und Standke für die Benzilsäure, sowie Bistrzycki und Schmitz [2] für

[1] Dargestellt nach der Vorschrift von R. Meyer und Boner [Ann. d. Chem. **220,** 44 (1883)] aus Phenylchloressigsäuremethylester und Natriummethylat.

[2] H. Schmitz, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1906, Seite 30.

die Benzilsäure und die Diphenylmethoxyessigsäure gefunden haben.

Nun wurde eine kompliziertere Äthersäure untersucht, die o-Methoxy-Phenoxyessigsäure (sogenannte Guajacolglycolsäure von der Firma Dr. Schuchardt, Görlitz), $CH_3O.C_6H_4.OCH_2.COOH$. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung, die ein nicht unbedeutendes Maß erreicht.

Es lieferten:

I. 0,2415 g Substanz
22,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
21° und 707 mm Barometerstand.

II. 0,2240 g Substanz
19,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16,5° und 710 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{10}O_4 - CO$:
CO	9,94 %	9,43 %	15,38 %

Die Temperatur der schwefelsauren Lösung wurde auf 160°, bzw. 185° gebracht. Die vorgelegte Natriumbicarbonatlösung enthielt im ersten Falle etwa 44 ccm Schwefeldioxyd. Das Kohlenoxyd erscheint erst von 100—110° an, indem die Lösung sich schwärzt.

Dieses Resultat beweist also, daß auch kompliziertere Äther der Glykolsäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern,

obgleich erst bei höherer Temperatur und unter anscheinend tiefgreifender Zersetzung.

Nach Blaise[1] gibt das Äthoxyacetylchlorid beim Behandeln mit Zinkalkyl einerseits ein Äthoxyketon

$$C_2H_5O \, . \, CH_2 \, . \, COCl + znR$$

$$\rightarrow \quad C_2H_5O \, . \, CH_2 \, . \, CO \, . \, R + znCl \; ,$$

anderseits aber, unter Abspaltung von Kohlenoxyd, einen Äther $C_2H_5O \, . \, CH_2R$; bei höheren Homologen tritt nur die zweite Reaktion ein unter Bildung von Äthern $C_2H_5O \, . \, \underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}} \, . \, R$.

Auch α-Aminosäuren sind im Stande, unter verschiedenen Versuchsbedingungen Kohlenoxyd zu liefern; so hat O. Kühling[2] bei der Elektrolyse des Glykokolls neben Ammoniak und Kohlendioxyd, auch noch geringe Mengen von Kohlenoxyd, Stickstoff und Ameisensäure nachgewiesen.

Das α-Alanin zerfällt nach Drechsel[3], wenn es in phosphorsaurer Lösung auf 220—230° erhitzt wird, fast glatt nach der Gleichung

$$CH_3 \, . \, CH(NH_2) \, . \, COOH = CH_3 \, . \, CHO + CO + NH_3 .$$

Eine ähnliche, obschon nicht so glatte Spaltung, er-

[1] Bull. Soc. Chim. [4] **1,** 755 (1907).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 1640 (1905).
[3] Ebenda **25,** 3502 (1892).

leidet das α-Alanin beim Erhitzen für sich. Eine Kohlenoxydabspaltung haben Drechsel und Krüger [1] auch beim Erhitzen des Lysinchlorhydrats,

$$(NH_2) . CH_2 . (CH_2)_3 . CH(NH_2) . COOH . 2\,HCl ,$$

auf 261° beobachtet.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure ist das α-Alanin nach meinen Beobachtungen recht beständig. Die Lösung bleibt auch beim Erhitzen farblos. Erst von ungefähr 180° an beginnt eine stärkere Entwicklung von Kohlenoxyd. Bei der Endtemperatur von 235° lieferten

0,2480 g Substanz
32,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 705 mm Druck

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_7O_2N$ — CO :
CO 14,14 %	31,46 %

Die Menge des dabei gebildeten Schwefeldioxyds betrug etwa 133 ccm. Hier wird also kaum ein Molekül Kohlenoxyd auf zwei Moleküle Alanin gebildet; der Vorgang, welcher sich in schwefelsaurer Lösung abspielt, verläuft sonach nicht nach der von Drechsel aufgestellten Gleichung. Vielleicht wird hierbei ein Teil des abgespaltenen Kohlenoxyds durch die hoch

[1] Ebenda **25**, 2456 (1892).

erhitzte Schwefelsäure oxydiert. (S. 18.) Das zum Vergleich herangezogene β-Alanin,

$$CH_2(NH_2) . CH_2 . COOH ,$$

(von der Firma Dr. Schuchardt) ergab bei einer Temperatur bis 230°. weder Kohlenoxyd, noch Schwefeldioxyd.

Zum Schluß sei erwähnt, daß ähnlich wie die α-Oxysäuren, die Phenylchloressigsäure nach R. Meyer und Boner [1] zerfällt, wenn sie mit rauchender Salzsäure im Rohr höher als auf 130° erhitzt wird:

$$C_6H_5 . CHCl . COOH = HCl + CO + C_6H_5 . CHO .$$

[1] Ann. d. Chem. **220**, 44 (1883).

III. KAPITEL.

Kohlenoxyd aus Oxalsäure und ihren direkten Abkömmlingen.

Auch in dieser Gruppe hat Döbereiner die ersten Kohlenoxydabspaltungen beobachtet. Er teilte im Jahre 1816 mit [1], daß Blei- und Ferrioxalat beim Zerlegen in der Wärme Kohlen-Dioxyd und -Monoxyd in verschiedenen Verhältnissen geben, ferner im Jahre 1818 [2], daß die Oxalsäure und ihre Alkalisalze mit rauchendem Vitriolöl die beiden Kohlenoxyde zu gleichen Volumen liefern. Dumas [3] bestätigte einige Jahre später diese Angaben und empfahl die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Oxalsäure und ihren Salzen als sehr bequeme Darstellungsmethode für dieses Gas sowie als Bestimmungsverfahren für Oxalate. Nach Döbereiner vermag die englische Schwefelsäure diese Reaktion nicht zu bewirken [4]; das ist, wie heute allgemein bekannt, nicht richtig, da beim mäßigen Erhitzen auch die sogenannte englische Schwefelsäure,

[1] Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. **16,** 106.
[2] Ebenda **23,** 68.
[3] Ann. de Chim. et de Phys. [2] **33,** 110 (1826).
[4] Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. **23,** 72.

d. h. eine solche vom spez. Gewicht 1,83 (= 91 %) ebenso glatt wie die rauchende die Oxalsäure zerlegt.

Eine abnorm große Verzögerung bei diesem Prozeß wird durch Zusatz von minimalen Mengen Wasser hervorgerufen. In einem Fall haben zum Beispiel Bredig und Lichty [1] gefunden, daß die Abspaltung, welche bei Anwendung von ca. 100 %iger Schwefelsäure bei 25° nach 50 Minuten beendet war, nach Zusatz von nur 0,05 % Wasser volle 3 Stunden zu ihrer Vollendung gebrauchte. Man kann also von einer antikatalytischen Wirkung des Wassers in diesem Fall sprechen. Weiter wurde festgestellt, daß auch die freie Oxalsäure entweder beim Erhitzen [2] oder unter der Einwirkung von Licht in Gegenwart von Uransalzen [3] Kohlenoxyd abspaltet. Ähnlich wie Schwefelsäure wirken Phosphor-Pentachlorid oder -Trichlorid auf Oxalsäure [4]; Oxalate werden mit Leichtigkeit durch Thionylchlorid zersetzt:

$$MOOC \quad COOM + SOCl_2$$

$$SO_2 + CO + CO_2 + 2\,MCl \; [5].$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 1759 (1906). Abhandlung von Bredig und Fraenkel; vergl. Zeitsch. f. angew. Chem. **19,** 367 (1906).

[2] Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. [2] **46,** 218 (1831).

[3] Seekamp, Ann. de Chem. **122,** 113 (1862); vergl. auch Ebelmen, Ann. de Chim. et de Phys. [3] **5,** 198 (1842), und Niepce de St-Victor und Corvisart, Compt. rend. 1859, **21,** IX.

[4] Gerhardt, Jahresber. **1852,** 443; Hurtzig u. Geuther, Ann. d. Chem. **111,** 171 (1859).

[5] Moureu, Bull. Soc. chim. [3] **11,** 1066 (1894).

Das bei der Bildung des Diphenylaminblaus (Triphenylpararosanilin) aus Diphenylamin und Oxalsäure bei andauerndem Erhitzen auf 110—120° [1], sowie bei der anolog verlaufenden Reaktion zwischen Carbazol und Oxalsäure [2] auftretende Kohlenoxyd entstammt offenbar der Oxalsäure. Letztere liefert ohne Zweifel auch das die Bildung des Aurins beim Zusammenschmelzen von Phenol mit Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure stets begleitende Kohlen-Monoxyd (und -Dioxyd) [3].

Aus Oxalester wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat [4] oder durch längere Einwirkung von metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur [5] unter Entwicklung von Kohlenoxyd Kohlensäureester gebildet:

$$H_5C_2OOC.COOC_2H_5 = CO + CO(OC_2H_5)_2 ,$$

während beim Erhitzen von Oxalester für sich auf 200—250°, außer Kohlen-Monoxyd, das -Dioxyd, Wasser und Äthylen erhalten werden [6]:

$$H_5C_2OOC.COOC_2H_5 \quad CO + CO_2 + H_2O + 2C_2H_4.$$

[1] P. Schoop, Zeitsch. f. angew. Chem. **1887**, 215.

[2] Bamberger und R. Müller, Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 1904 (1887).

[3] Dale und Schorlemmer, Ann. d. Chem. **196**, 79 (1879); vergl. auch P. Gukassianz, Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1179 (1878); Zulkowsky, Ber. d. D. chem Ges. **11**, 1431 (1878); Ann. d. Chem. **202**, 183 (1880).

[4] Dittmar und Cranston, Ber. d. D. chem. Ges. **2**, 716 (1869).

[5] Frey, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2515 (1895).

[6] Engler und Grimm, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 2923 (1897); vergl. W. Wislicenus, ebenda **28**, 814 (1895).

Oxamid wird durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Ammoniumsulfat und gleiche Raumteile Kohlen-Monoxyd und -Dioxyd übergeführt[1]. Auch ich habe das Oxamid der Kohlenoxydabspaltung unterworfen, wobei ich mich von dem fast quantitativen Verlauf des Prozesses bezüglich dieses Gases überzeugen konnte:

0,2370 g Substanz gaben
62,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$ — CO:
CO 28,46 %	31,82 %

Daneben trat etwas Schwefeldioxyd (etwa 3,6 ccm) auf. Die schwefelsaure Lösung wurde hier bis auf 140° erhitzt.

[1] Fehling's Handwörterbuch **IV,** 953; vergl. Franchimont, Rec. des tr. chim. des Pays-Bas **4,** 195 (1885).

VI. KAPITEL.

Kohlenoxyd aus weiteren α-Dicarbonylverbindungen.

Die einfachsten hierher gehörigen Fälle betreffen Verbindungen, die sich von der Oxalsäure theoretisch durch den Austausch eines Hydroxyls gegen Alkyl oder Aryl ableiten.

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Brenztraubensäure liefert erst bei 150° Kohlendioxyd und Acetaldehyd[1]:

$$CH_3 . CO . COOH = CH_3 . CHO + CO_2 .$$

Die Zersetzung erfolgt dagegen leicht, schon bei gelindem Erwärmen, mit konzentrierter Schwefelsäure unter reichlicher Entwicklung von Kohlen-Monoxyd, das mit wenig -Dioxyd gemischt ist; die Flüssigkeit schwärzt sich dabei und verkohlt rasch[2].

Nach meinen Beobachtungen wird die Brenztraubensäure durch konzentrierte Schwefelsäure der

[1] Beilstein und Wiegand, Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 841 (1884).

[2] W. Oechsner de Coninck; Bull. Acad. roy. de Belgique, **1905**, 524; Chem. Ctrbl. 1906, **I**, 449.

Hauptsache nach schon bei 60—80° zersetzt. Das benutzte Präparat wurde durch eine fraktionierte Destillation der käuflichen Säure im Vakuum gewonnen; es schmolz bei 11—12°, während Simon[1] für reinste Säure den Schmelzpunkt 13,6° gefunden hatte. Die Endtemperatur des Versuches betrug 150°.

0,2470 g Substanz gaben
58,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 715 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_3H_4O_3$:
CO 25,59 %	31,82 %

Ganz quantitativ war die Reaktion also nicht verlaufen; wohl aber ist dies der Fall bei der Benzoylameisensäure, welche nach Claisen[2] beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in Benzoësäure und Kohlenoxyd gespalten wird, dem nur Spuren von Kohlendioxyd beigemengt sind:

$$C_6H_5.CO.COOH \quad C_6H_5.COOH + CO .$$

Ich kann diese Angabe bestätigen:

0,2710 g Substanz lieferten
46,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 697 mm Druck

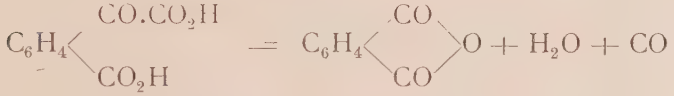
[1] Bull. Soc. chim. [3] **13,** 335 (1895).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 631 (1879).

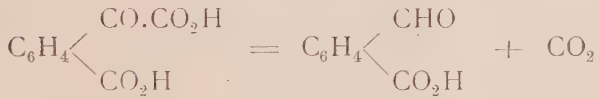
Gefunden :	Berechnet für $C_8H_6O_3 - CO$:
CO 18,31 %	18,66 %

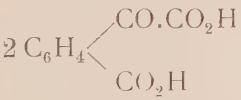
Die Endtemperatur, auf welche die schwefelsaure Lösung erhitzt wurde, betrug 130°; die Natriumbicarbonatlösung enthielt etwa 2,3 ccm Schwefeldioxyd.

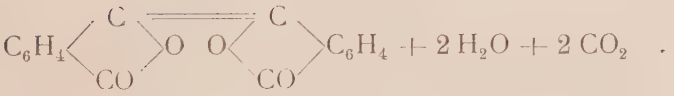
Claisen [1] hat gefunden, daß die Säure auch beim Erhitzen für sich der Hauptsache nach die gleiche Zersetzung erleidet.

Eine ähnliche, wenn auch nicht so glatte Abspaltung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd wird beim Erwärmen von Phthalonsäure für sich auf 180°—240° beobachtet [2]. Die Reaktion verläuft nach folgenden Schemata :





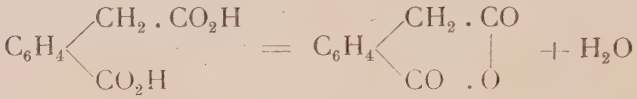


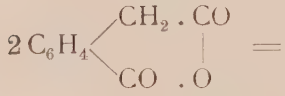


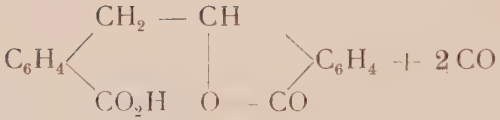
[1] Ebenda **10,** 1667 (1877).

[2] Graebe und Trümpy, ebenda **31,** 371 (1898); vergl. Zincke und Breuer, Ann. d. Chem. **226,** 54 (1884).

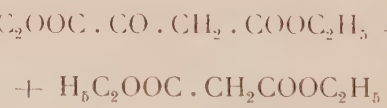
Analog spaltet auch die Homophthalsäure beim Erhitzen auf 210°—230° Kohlenoxyd ab, unter fast quantitativer Bildung von Hydrodiphtallaktonsäure [1]:







Eingehend studierte W. Wislicenus die durch Erhitzen bewirkte Kohlenoxydabspaltung aus Oxalessigester und seinen Abkömmlingen [2]:



[1] Graebe und Trümpy, l. c. 376.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 793, 1093 (1894); **28,** 811 (1895); **31,** 551, 624 (1898); Wislicenus und Densch, **35,** 760 (1902); Wislicenus und Boeckler Ann. d. Chem. **285,** 20 (1895).

Analog liefert der Phenyloxalessigester den Phenylmalonsäureester:

$$C_6H_5 . CH . CO_2 . C_2H_5$$
$$CO . CO_2 . C_2H_5$$

$$CO + C_6H_5 . CH\begin{cases} CO_2 . C_2H_5 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{cases},$$

und der Oxalbernsteinsäureester den Äthantricarbonsäureester:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH - CO . COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$CO + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{matrix} \quad - \quad \begin{matrix} CH . COOC_2H_5 \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{matrix} .$$

Dieser Zerfall verläuft übrigens glatt und quantitativ nur bei jenen Derivaten des Oxalessigesters, welche die Gruppe $H_5C_2OOC . OCCH . COOC_2H_5$ enthalten.

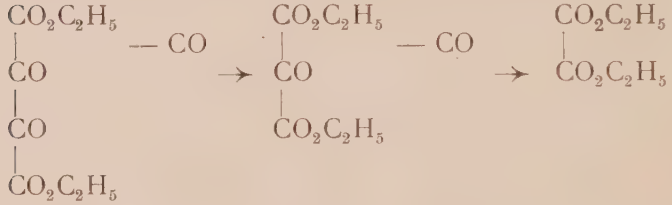
Die analogen Zersetzungen der Benzoylbrenztraubensäure und ihrer Derivate sind gleichfalls von W. Wislicenus [1] untersucht worden; sie verlaufen im Sinne der Gleichung

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 793, Anm. I (1894); **28,** 813 (1895).

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . COOH =$$

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + CO + CO_2 .$$

Auch die Mesoxalsäure spaltet Kohlenoxyd ab, wenn ihr Calciumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt wird [1]. Nach Anschütz und Pauly [2] zerfällt der Dioxobernsteinsäureester beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von einem oder von zwei Molekülen Kohlenoxyd. Die hinterbleibenden Produkte sind dann Oxomalonsäureester, bzw. Oxalester:



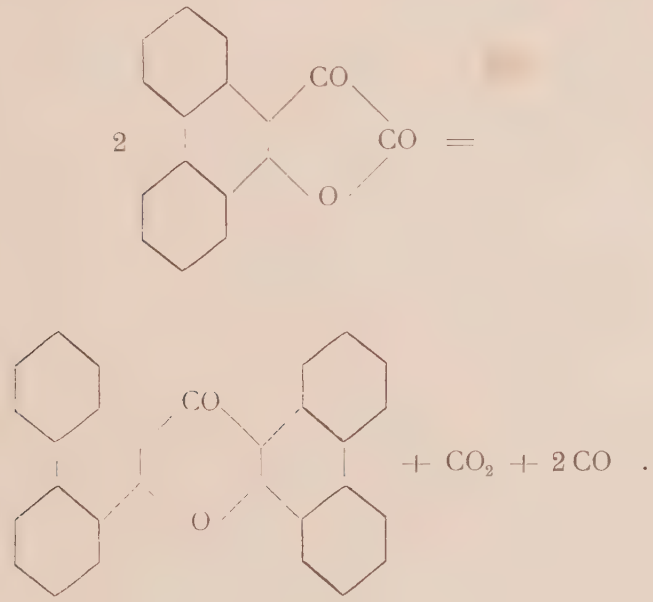
Minder vollständig ist die Kohlenoxyd liefernde Spaltung der α-Diketone, z. B. des Ketipinsäureesters,

$$H_5C_2OOC . H_2C . OC . CO . CH_2 . COOC_2H_5 ,$$

bei 200—250° nach W. Wislicenus [3]. Auch ein Ketonalkohol, das Benzoïn, $C_6H_5 . CH(OH) . CO . C_6H_5$, spaltet bei 280° Kohlenoxyd, wenn auch nur in geringem Maße ab [4], sehr viel reichlicher aber beim

[1] M. Freund, Ber. d. D. chem. Ges. **17,** 784 (1884).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 1304 (1894).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 813 (1895).
[4] Engler und Grimm, Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 2923 (1897).

Erhitzen mit Palladiummohr [1]. Endlich gehört hierher die glatte Abspaltung von Kohlenoxyd, welche das Lacton der Oxyphenanthryl-glyoxylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfährt [2], wobei aus zwei Molekülen des Lactons das Dibiphenylenpyron entsteht:



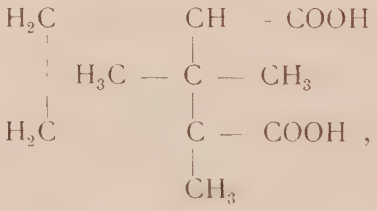
[1] Knoevenagel und Tomasczewski, ebenda **36,** 2830 ff. (1903).

[2] R. Meyer und Spengler, ebenda **38,** 950 (1905).

V. KAPITEL.

Kohlenoxydabspaltung aus tertiären Säuren.

Die erste Kohlenoxydabspaltung aus einer tertiären Säure beim Erwärmen mit rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure ist von Ph. Walter [1] beobachtet worden, und zwar bei der zugleich tertiären und sekundären Camphersäure,



die hierbei in Sulfocamphylsäure übergeht:

$$C_8H_{14}(COOH)_2 + H_2SO_4 =$$

$$C_8H_{12}(COOH).SO_3H + CO + 2\,H_2O \quad .$$

Daß die bei der Reaktion entwickelte Kohlen-

[1] Ann. de Chim. et de Phys. [2] **74,** 38 (1840); **75,** 212 (1840) (hier mit Phosphorpentoxyd); [3] **5,** 187 (1842) und besonders **9,** 177 (1843).

oxydmenge dieser Gleichung [1] in der That entspricht, beweist ein von mir angestellter Versuch:

0,2080 g Camphersäure lieferten
25,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 718 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4 - CO$:
CO 13,64 %	14,00 %

Daneben trat, wie schon Koenigs und Hoerlin [1] angegeben haben, etwas Schwefeldioxyd auf (circa 8 ccm) [2]. Es wurde nicht rauchende, sondern, wie in der vorliegenden Arbeit immer, konzentrierte Schwefelsäure (94—95 %) verwendet. Die günstigste Temperatur für die Kohlenoxydentwicklung lag zwischen 60° und 80°.

Ph. Walter deutete den Prozeß durch die Annahme, daß der Camphersäure ein Atom Kohlenstoff entzogen und durch die SO_3-Gruppe ersetzt würde; der eliminierte Kohlenstoff sollte sich dabei mit einem Sauerstoffatom des Schwefelsäureanhydrids verbinden und in Form von Kohlenoxyd entweichen.

Auf diese Beobachtung gestützt, äußerte Dumas die Anschauung, daß es möglich sei, in organischen

[1] Koenigs und Hoerlin, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 812 (1893).

[2] Oechsner de Coninck und Raynaud, Comptes rendus, **135**, 1351 (1902), haben hierbei auch das Auftreten von Kohlendioxyd beobachtet. Nähere Angaben über die Bedingungen, unter denen sie die Reaktion vor sich gehen ließen, fehlen.

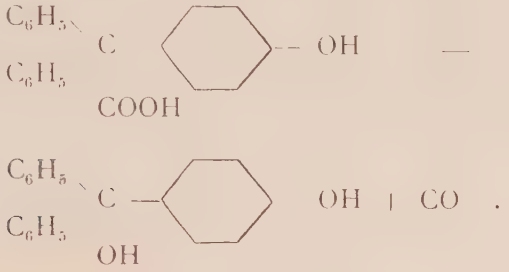
Substanzen eine direkte Substitution der Kohlenstoffatome auszuführen. Als Folge dieser Behauptung erschien dann in den Annalen der Chemie und Pharmacie der bekannte Spottbrief Liebigs. Auf diese Polemik einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es sei nur bemerkt, daß der Verlauf der Reaktion auch heute noch nicht sicher bekannt ist; selbst die Konstitution der Sulfocamphylsäure ist noch fraglich [1].

Es läßt sich nicht ohne weiteres annehmen, daß die Kohlenoxydabspaltung aus der Camphersäure derselben Art ist, wie etwa bei den α-Oxysäuren. Bei diesen besteht die Reaktion in primärer Abspaltung von Ameisensäure, die dann in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Daß sich die Sache bei der Camphersäure ebenso verhält, ist zwar nicht unmöglich, aber bisher nicht bewiesen. So blieb dieser Fall lange Zeit vereinzelt und rätselhaft und geriet schließlich ziemlich in Vergessenheit. Erst im Jahre 1899 wurde eine interessante Beobachtung gemacht, welche ein neues Licht auf die Kohlenoxyd liefernde Reaktion der Camphersäure warf. In diesem Jahr fanden nämlich Bistrzycki und Nowakowski [2], daß die von ihnen erhaltene p-Oxytriphenylessigsäure,

[1] Vergl. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, Braunschweig, 1905, Seite 572.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3064 (1901); vergl. Nowakowski's Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1899, S. 45.

beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur Kohlenoxyd entwickelt und zwar, wie später festgestellt wurde [1], in äquimolekularer Menge. Beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fällt p-Oxytriphenylcarbinol aus [2]:



Bei der näheren Untersuchung dieser merkwürdigen Reaktion durch Bistrzycki und seine Mitarbeiter wurde zuerst bewiesen, daß dieselbe nicht von der Anwesenheit der Hydroxylgruppe in der Oxytriphenylessigsäure abhängig ist, da sie auch bei der

[1] Die Zahlen für die p-Oxytriphenylessigsäure sind:

0,2422 g Substanz gaben
19,7 ccm. feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 724 mm. Druck.

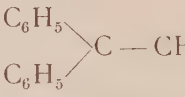
Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$ — CO:
CO 9,03 %	9,21 %

Die Endtemperatur des Versuches betrug 140°. Schwefeldioxyd trat nur spurenweise auf. Etwa $^7/_8$ des Kohlenoxyds entwickelten sich schon bei Zimmertemperatur. Beim Eingießen der erhitzten und wieder erkalteten Lösung erhält man kein Carbinol mehr, offenbar wegen eingetretener Sulfonierung.

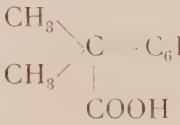
[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901).

p-methylierten [1], oder der p-carboxylierten [2] Triphenylessigsäure, sowie bei der letzteren selbst [3] — beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure — nicht ausbleibt.

Es wurde dann festgestellt, daß bei der Kohlenoxydabspaltung nicht etwa der negative Charakter der am Methankohlenstoff haftenden drei Phenylreste oder ihre große Raumerfüllung eine Rolle spielt; es wurden nämlich diejenigen Säuren untersucht, bei welchen ein, zwei, oder alle drei Phenyle durch Methylgruppen ersetzt sind, und es zeigte sich, daß alle diese Säuren, nämlich die Methyldiphenylessigsäure [4],



(bzw. die leichter zugängliche Methyl-di-p-tolylessigsäure), ferner die Dimethylphenylessigsäure [5],



[1] Bistrzycki und Schick, ebenda **37,** 656 (1904).

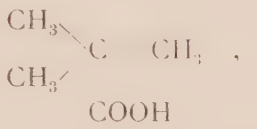
[2] Bistrzycki und Gyr, ebenda 662; vergl. auch Landtwing, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1906, S. 39, 61.

[3] Bistrzycki und Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 839 (Anm. 2), und 1822 (letzte Berichtigung) (1905).

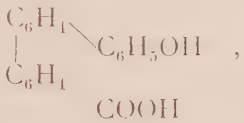
[4] Bistrzycki und Reintke, ebenda **38,** 839 (1905).

[5] Bistrzycki und Mauron, ebenda **40,** 4371 (1907).

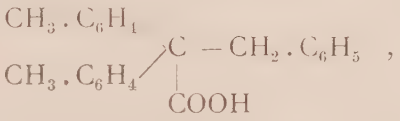
und die Trimethylessigsäure [1],



ebenso leicht und quantitativ Kohlenoxyd abspalten, wie die p-Oxytriphenylessigsäure. Wenn — wie bei der Oxyphenyl-diphenylenessigsäure,



oder bei der Benzyl-di-(p-tolyl)-essigsäure,



die Reaktion nicht annähernd quantitativ verlief, so ließ sich das bei der ersten dieser Säuren dadurch erklären, daß das Carboxyl an sich sehr locker gebunden ist und leicht Kohlendioxyd verliert [2], und bei der zweiten, daß sie anscheinend infolge des konstitutiven Unterschieds mit den Triarylessigsäuren (bedingt durch das Vorhandensein der Methylengruppe

[1] Bistrzycki und Mauron, ebenda S. 4374.

[2] F. v. Weber, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1905, S. 32; vergl. auch Dietsche, Inaug.-Diss., Freiburg, 1905, Seite 63 und 66.

zwischen einem Aryl und dem Methankohlenstoffatom) etwas leichter sulfonierbar ist und sich dann teilweise der Kohlenoxydabspaltung entzieht[1].

Auch die Säuren vom Typus der Atropasäure,

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}} = CH_2 \ ,$$

spalten Kohlenoxyd ab, wie Bistrzycki und Reintke[2] festgestellt haben, jedoch bei verhältnismäßig hoher Temperatur und keineswegs quantitativ.

Die nach der Eliminierung von Kohlenoxyd hinterbleibenden Produkte wurden in den meisten Fällen von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern untersucht und bestehen aus Carbinolen, oder den aus ihnen durch innere Anhydrisierung gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder auch aus Sulfosäuren der letzteren.

Hier sei noch eine tertiäre Säure genannt, die sich durch große Leichtigkeit der Kohlenoxydabgabe auszeichnet, nämlich die m-Chlor-p-oxytriphenylessigsäure. Ihre Darstellung wird am Schlusse beschrieben werden. Sie liefert, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon bei 23° fast die ganze äquimolekulare Menge Kohlenoxyd:

0,1533 g Substanz gaben
12,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
23° und 713 mm Druck.

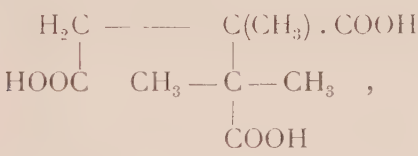
[1] L. Mauron, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1907, S. 25; vgl. Rentschler, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1907, S. 48.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 845 (1905).

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Cl - CO$:
CO 8,45 %	8,27 %

Die Temperatur wurde bei diesem Versuch allmählich bis auf 120° gebracht. Schwefeldioxyd trat dabei auch nicht spurenweise auf.

Im Anschluß an die Beobachtungen von Bistrzycki, übergossen Fries und Kohlhaas[1] die 4,6-Dimethoxy-triphenylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und erhielten daraus unter Abspaltung von Kohlenoxyd das entsprechende Carbinol, ebenso auch H. v. Liebig aus der o-Methoxytriphenylessigsäure (Methoxytritansäure)[2].

Auch aus der ditertiären Camphoronsäure,



läßt sich Kohlenoxyd erhalten, allerdings erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur und unter reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd :

Es lieferten :

I. 0,2030 g Substanz
36,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 717 mm Druck.
(Die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds wurde hier nicht ermittelt).

[1] Kohlhaas, Dissertation, Marburg, 1905, Seite 26.
[2] Journ. f. prakt. Chem., N. F. **76,** 276 u. 368 (1907).

II. 0,1950 g Substanz
33,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 718 mm Barometerstand.
(In der Natriumbicarbonatlösung fanden sich etwa 78 ccm Schwefeldioxyd).

	Gefunden :		Berechnet für $C_9H_{14}O_6 - CO$:
	I.	II.	
CO	19,48 %	18,95 %	12,84 %

Die Menge des erhaltenen Kohlenoxyds liegt hier also fast genau zwischen der mono- und der bi-molekularen ($C_9H_{14}O_6 - 2\,CO$ gäbe 25,68 % CO). Im ersten Fall betrug die Endtemperatur 210°, im zweiten 190°.

Als tertiäre Säuren eigentümlicher Art sind auch die Dialkylmalonsäuren zu betrachten, von denen ich die Dimethylmalonsäure,

$$(CH_3)_2 . C . (COOH)_2 ,$$

der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterwarf. Bei ca. 150° begann die Lösung sich dunkel zu färben und Schwefeldioxyd aufzutreten ; zwischen 160° und 180° entwickelte sich die Hauptmenge des Kohlenoxyds.

I. 0,1435 g Substanz gaben
21,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 720 mm Druck.
Dabei bildeten sich etwa 95 ccm Schwefeldioxyd. Die Endtemperatur des Versuches betrug 230°.

II. 0,1820 g Substanz lieferten
27,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 722 mm Barometerstand.

An Schwefeldioxyd wurden in der Natriumbicarbonatlösung etwa 83 ccm gefunden. Es wurde hier schließlich bis auf 200° erhitzt.

III. 0,2005 g Substanz entwickelten
29,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 709 mm Druck.

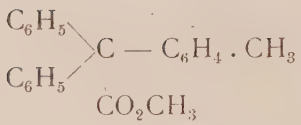
Die Temperatur wurde allmählich bis auf 230° gebracht.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_5H_8O_4 - CO$:
CO	16,36 %	16,86 %	16,06 %	21,21 %

Diese Zahlen beweisen, daß auch die Dimethylmalonsäure Kohlenoxyd reichlich, obschon nicht quantitativ abspaltet; die Reaktion findet aber erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur statt und unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeldioxyd.

Von Derivaten tertiärer Säuren habe ich einen Ester und zwei Lactone untersucht. Der Diphenyl-p-tolyl-essigsäure-methylester von Bistrzycki und Wehrbein [1],

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3081 (1901).



löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur mit Orangefärbung und unter bald beginnender schwacher Kohlenoxydentwicklung. Beim Erwärmen wird letztere intensiver, indem die Färbung in rot übergeht.

0,1840 g Substanz gaben
14,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18,5° und 709 mm Druck.

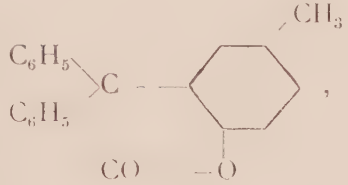
Die Temperatur betrug am Ende des Versuches 160°. Von etwa 150° an fand eine geringe Entwickelung von Schwefeldioxyd statt.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$ — CO :
CO 8,20 %	8,86 %

Der Verlauf der Kohlenoxydabspaltung war hier also ein quantitativer; sehr wahrscheinlich ist dabei zuerst eine Verseifung des Esters eingetreten.

Viel widerstandsfähiger erwiesen sich zwei Lactone von Oxytriphenylessigsäuren. Während die p-Oxytriphenylessigsäure beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur so leicht Kohlenoxyd abgibt, daß die Lösung aufschäumt, was man als hübschen Vorlesungsversuch zeigen

kann[1], läßt das p-Kresyldiphenylessigsäure-lacton[2],



selbst beim Erhitzen mit der Schwefelsäure lange Zeit kein Gas entweichen. Es löst sich zwar in der warmen Säure mit anfangs gelblicher, später bordeaux-roter Farbe; aber erst bei ca. 200° tritt eine geringe Menge Kohlenoxyd (neben Schwefeldioxyd) auf. Die Endtemperatur des Versuches betrug 210°.

0,2455 g Substanz lieferten
5,7 ccm feuchtes Kohlenoxyd[3] bei
17,5° und 697 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$ — CO :
CO 2,47 %	9,33 %

Die erkaltete Schwefelsäurelösung gibt beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag; es entsteht

[1] 2 g fein gepulverte Oxysäure werden in einem Erlenmeyerkölbchen (von 70 ccm Inhalt) mit 20 ccm Schwefelsäure übergossen. Beim Umschwenken löst sich die Oxysäure unter Bildung eines gelben, weithin sichtbaren Schaumes, der herausquillt und in einer untergestellten Glasschale aufgefangen wird.

[2] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3071 (1904).

[3] In diesem Fall wurde die dem Kohlenoxyd beigemengte Luft (meist ca. 1,3 ccm) nicht in Abzug gebracht.

vielmehr eine klare Lösung, was darauf hindeutet, daß eine Sulfonierung des Reaktionsproduktes eingetreten ist.

Das zweite von mir untersuchte Lacton war der von H. v. Liebig aufgefundene und ursprünglich als 3,5-Dioxytritansäurelacton[1] (folglich als δ-Lacton) bezeichnete Körper, von welchem ich eine Probe der Freundlichkeit des Herrn Dr. H. v. Liebig verdankte. Durch Untersuchungen von Fries und Kohlhaas[2] sowie von A. v. Beyer und Diehl[3] hat sich später ergeben, daß diese Verbindung kein δ-Lacton, sondern ein γ-Lacton vorstellt von der Formel

(2,4-Dioxytriphenylessigsäurelacton[4].)

Auf dieses Lacton hat bereits H. v. Liebig Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade 7 Stunden lang einwirken lassen, ohne eine Kohlenoxydabspaltung wahrzunehmen. Vielmehr bildete sich unter Aufspaltung des Lactonringes eine Carbon-

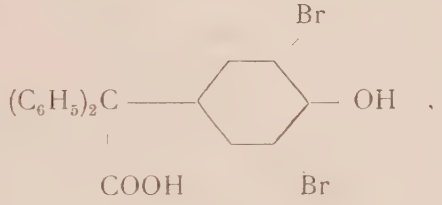
[1] Der Name « Tritan » ist von H. v. Liebig für Triphenylmethan vorgeschlagen worden; J. f. pr. Chem., N. F. **72,** 115, Anm. 4 (1905).

[2] Kohlhaas, Inaug.-Diss., Marburg, 1905, Seite 10.

[3] Ann. d. Chem. **354,** 167 (1907).

[4] Vergl. H. v. Liebig, Journ. f. pract. Chem., N. F. **76,** 368 (1907).

sulfosäure [1]. Überraschend ist diese Beobachtung nicht; sie steht insofern mit Beobachtungen von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern im Einklang, als auch sie zeigt, daß Lactone von tertiären Phenolsäuren gegen Schwefelsäure recht beständig sein können, was für die freien, nicht lactonisierbaren tertiären Säuren in der Regel nicht zutrifft. Allein auch letztere werden verschieden leicht zersetzt; die Trimethylessigsäure z. B. deutlich erst bei etwa 90° [2]. Daß eine Carbonsulfosäure, wie die oben erwähnte, verhältnismäßig beständig sein würde, war zu erwarten. Wird ja doch die gleichfalls negative Substituenten enthaltende Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure [3],



merklich schwerer zersetzt, als die nicht bromierte Säure. Ganz beständig ist aber auch das obige Dioxytritansäurelacton nicht. Als es mit konzentrierter Schwefelsäure in der gleichen Weise, wie das vorhergehende Lacton erhitzt wurde, begann schon um 100°

[1] Journ. f. pract. Chem., N. F. **72,** 107, 131, 164 (1905).

[2] Nach Bistrzycki und Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 4374 (1907).

[3] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3078 (1901); vergl. auch **36,** 3569 (1903).

eine schwache Kohlenoxydentwicklung, die bei weiterem Erhitzen (bis auf 165°) einen nicht unbedeutenden Grad erreichte.

0,2674 g Substanz lieferten
9,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 704 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$ — CO :
CO 3,95 %	9,27 %

In der Natriumbicarbonatlösung fanden sich ca. 5 ccm Schwefeldioxyd.

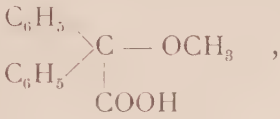
Die zunächst gebildete Oxycarbonsulfosäure spaltet also bei höherer Temperatur gleichfalls Kohlenoxyd ab.

Bisher ist sonach keine tertiäre Säure bekannt, bei der eine mehr oder minder beträchtliche Abspaltung von Kohlenoxyd beim Lösen in oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ausbliebe, und diese Kohlenoxydabspaltung scheint tatsächlich durch den tertiären Charakter dieser Säuren bedingt zu sein. Als tertiäre sind hier aber nur solche Säuren verstanden, in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom an drei Alkyle oder Aryle[1] (also an drei Kohlenstoffatome) gebunden ist. Interessante Versuche von Bistrzycki und H. Schmitz[2] haben festgestellt, daß

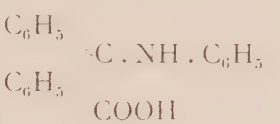
[1] Die auch Substituenten enthalten können.

[2] Vergl. H. Schmitz, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1906, S. 70.

der quantitative Verlauf der Kohlenoxydabspaltung durch konzentrierte Schwefelsäure von der Natur des Radikals abhängig ist, das bei den diarylierten Essigsäuren am Methankohlenstoff neben den beiden Phenylen und dem Carboxyl haftet: ist dieses Radical durch Vermittlung von Sauerstoff oder Stickstoff, wie bei der Methoxydiphenylessigsäure,



bzw. bei der Diphenylanilidoessigsäure,



an den Methankohlenstoff gebunden, dann wird, im Gegensatz zu den eigentlichen tertiären Säuren, welche das Kohlenoxyd in äquimolekularer Menge liefern, nur ein halbes Molekül Kohlenoxyd auf ein Molekül der Säure entwickelt. Ebenso verhalten sich die Diphenylchloressigsäure, $(C_6H_5)_2CCl \cdot COOH$, und sonderbarer Weise auch der Diphenylcyanessigsäureäthylester, $(C_6H_5)_2 \cdot C(CN) \cdot COOC_2H_5$, welche Kohlenoxyd in semimolekularer Menge und erst bei stärkerem Erhitzen ergeben.

Säuren wie die Benzoësäure, in denen das Carboxyl direkt am Benzolkern haftet, gehören nicht

hierher, wenn sie auch — bei Annahme der diagonalen Benzolformel von Claus —

mit den tertiären Säuren (im obigen Sinne) vergleichbar sind. Die Benzoësäure ist selbst gegen rauchende Schwefelsäure sehr beständig. Beim Erhitzen mit 70 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf 250° im Druckrohr, gibt sie nach Hohenemser[1] Disulfobenzoësäure in einer Ausbeute von 80 % der theoretischen. Ihr Carboxyl wird also selbst unter diesen Umständen nicht, oder höchstens in geringem Grade tangiert[2].

Um zu prüfen, ob die Gegenwart von Substi-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 2305 (1902).

[2] Vergl. dazu Oechsner de Coninck und Raynaud, Comptes rend. **136,** 817, 1069, [1903], welche beim Erhitzen der Benzoësäure mit überschüssiger konz. Schwefelsäure (unter nicht näher angegebenen Bedingungen) eine Abspaltung von Kohlendioxyd konstatierten, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefeldioxyd. Die in der schwefelsauren Lösung hinterbleibenden Produkte waren dann Benzolsulfosäure und Sulfobenzoësäure. Über die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds sagt die zitierte Abhandlung nichts.

tuenten im Benzolkern der Benzoësäure einen Einfluß auf die Stabilität der Carboxylgruppe ausübt, habe ich die 2,4,6-Trinitrobenzoësäure [1] (von Kahlbaum) dem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Die Nitrosäure löst sich darin erst gegen 130° und die entstandene Lösung bleibt bis zur Endtemperatur (290—300°) klar und farblos. Erst über 200° wird eine stärkere Gasentwicklung sichtbar; gegen 250° erscheint auch Schwefeldioxyd. Etwa $^2/_3$ des über analytischer Kalilauge aufgefangenen Gases werden von der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung nicht absorbiert [2] und dürften, da das Gas nicht brennbar war, aus Stickstoff bestehen und den Nitrogruppen entstammen. Ob der absorbierte Gasanteil (1,73 %) als reines Kohlenoxyd zu betrachten ist, bleibt unentschieden.

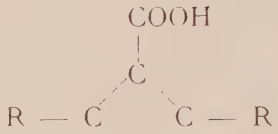
Die Feststellung der großen Verschiedenheit im Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure zwischen der Triphenylessigsäure und den eigentlich aromatischen Säuren (deren Carboxyl im Kern steht) ist nicht ohne Interesse in Hinsicht auf die Ausführungen V. Meyers [3] über die Analogie im Bau dieser Säuren und seine darauf gegründeten Anschauungen über

[1] Der Schmelzpunkt des käuflichen Präparates lag bei 234°, während er von Chem. Fabrik Griesheim zu 210° angegeben wurde (Ber. d. D. chem. Ges. **28,** Ref., 125 [1895]).

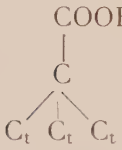
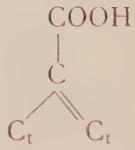
[2] 7,1 ccm auf 11,4 ccm des aufgefangenen Gases, bei Anwendung von 0,2750 g Substanz (17° und 721 mm Druck). Die Menge des bei der Reaktion gebildeten Schwefeldioxyds betrug etwa 42 ccm.

[3] Heyl und V. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 2776 (1895).

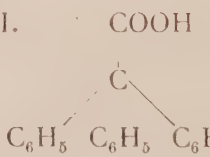
das Benzolproblem. V. Meyer geht nämlich von der Tatsache aus, daß die aromatischen Säuren, welche eine Atomgruppierung



besitzen (also zweifach ortho-substituierte Benzoësäuren) im Gegensatz zu den anderen schwer esterifizierbar sind, was durch ihren aromatischen Charakter bedingt sein soll. Um nun festzustellen, welche von den beiden Configurationen

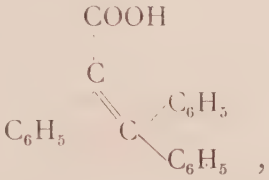
I.  oder II. 

(C_t bedeutet ein tertiäres Kohlenstoffatom) einer Säure die aromatische Natur verleiht, hat er die nach diesen beiden Schemata gebildeten Säuren, nämlich die Triphenylessigsäure,

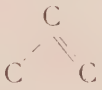
I. 

,

und die Triphenylacrylsäure,

II. 

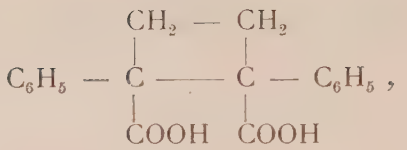
bezüglich der Leichtigkeit, mit welcher sie esterifiziert werden, verglichen, wobei sich herausstellte, daß die erste dieser Säuren viel schwerer der Esterifikation zugänglich ist, als die zweite. V. Meyer zieht daraus den Schluß, daß die aromatische Natur eines Körpers nicht durch das Vorhandensein der Gruppe



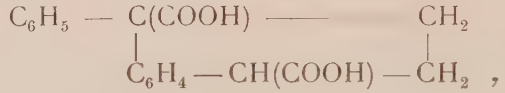
bedingt wird, daß dagegen Körper, welche die Gruppe

enthalten, sich in dieser Beziehung den aromatischen Substanzen analog verhalten.

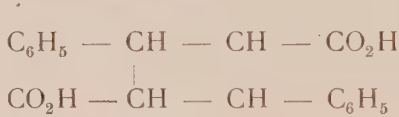
Hier seien auch die α- und die β-Isatropasäure besprochen, deren Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist; je nach den vorgeschlagenen Formeln können sie als bi-tertiäre



oder tertiär-sekundäre



oder auch bi-sekundäre Säuren



aufgefaßt werden.

Nach Fittig [1] werden sie beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und Isatronsäure zerlegt:

beim Steigern der Temperatur bis auf 90° kommt es zu einer neuen Kohlenoxydentwicklung, und es resultiert schließlich eine Säure $C_{16}H_{12}SO_3$, die Atronylensulfosäure. Dagegen zerfallen die beiden Isatropasäuren bei sehr langsamer Destillation fast glatt in Wasser, Kohlenmono und -Dioxyd und Atranol, $C_{16}H_{14}$, welcher Kohlenwasserstoff, aus intermediär gebildeter

[1] Ann. d. Chem. **206**, 56 (1881).

Atronsäure, $C_{17}H_{11}O_2$, durch Kohlendioxydabspaltung entsteht [1].

Zum Schluß möchte ich noch einen Körper erwähnen, nämlich das von Diels und Wolf[2] aus Malonester durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd dargestellte Kohlensuboxyd $OC:C:CO$ [3], welches schon bei 37° spontan Kohlenoxyd abspaltet, um sich in kohlenstoffreichere Kondensationsprodukte umzuwandeln.

Schon Berthelot[4] hatte ein Suboxyd C_8O_6 in den Händen und konstatierte, daß dasselbe, im Stickstoffstrom auf 300—400° erhitzt, in gleiche Raumteile Kohlen-Monoxyd und -Dioxyd, neben einem kohlenstoffreicheren Oxyd $C_{16}O_6$ zerfiel. In höherer Temperatur sollte letzteres weiter zersetzt werden unter Bildung von noch sauerstoffärmeren Oxyden.

[1] Ann. d. Chem. **206,** 47 (1881).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 689 (1906).

[3] A. Michael [Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 1915 (1906)] schreibt dieser Verbindung die Konstitutionsformel zu.

[4] Bull. Soc. Chim. [2] **26,** 101 (1876). Nach Diels und Wolf war dasselbe aber keine einheitliche Substanz.

VI. KAPITEL.

Kohlenoxyd aus sekundären und primären Säuren, die nicht den Gruppen II und IV angehören.

Hierauf bezügliche Literaturangaben sind kaum bekannt. Meine Versuche in dieser Gruppe haben gezeigt, daß es zwar primäre und sekundäre Säuren gibt, die, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd abspalten, daß aber die Reaktion bei den daraufhin geprüften sekundären Säuren schwerer und unvollständiger vor sich geht, als bei den entsprechenden tertiären; bei den untersuchten primären Säuren (vorausgesetzt, daß sie keine Substituenten enthalten) tritt sie in noch weit geringerem Maße oder gar nicht ein.

So spaltet die Isobuttersäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH - COOH \quad ,$$

noch verhältnismäßig leicht Kohlenoxyd ab, obwohl erst bei höherer Temperatur (140—155°) [1], unter

[1] Hier, sowie bei dem nachfolgenden Versuch, wurde mit dem zwischengeschalteten Kolben (S. 17) zur Aufnahme von eventuell unzersetzt entweichenden Dämpfen der Substanz gearbeitet.

Bräunung der schwefelsauren Lösung und ziemlich starker Bildung von Schwefeldioxyd.

I. 0,2320 g Substanz gaben
55,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 716 mm Druck.

II. 0,1950 g Substanz lieferten
45,7 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
22° und 709 mm Barometerstand.

III. 0,1880 g Substanz entwickelten
43,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18,5° und 707 mm Druck.

	Gefunden :			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_4H_8O_2 - CO$:
CO	26,13 %	24,85 %	25,11 %	31,81 %

Die bei dem II. Versuch ermittelte Menge des gebildeten Schwefeldioxyds betrug etwa 40 ccm. Es wurde erhitzt bei I bis 220°, bei II und III bis 160°.

Um festzustellen, daß das aufgefangene Gas nicht etwa Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, enthielt, welche bei der Flammenprobe übersehen und wie das Kohlenoxyd von der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert werden konnten, wurde das bei III gewonnene Gas mit Sauerstoff gemischt, getrocknet und verbrannt. Dabei wurde kein Wasser erhalten, und aus dem Gewicht des gebildeten Kohlendioxyds ließ sich die Menge des vorhandenen -Monoxyds zu 24,36 % ermitteln, was mit der direkt

gefundenen Zahl (25,11 %) sehr gut übereinstimmt; wenn man die hier nicht abgezogene Luftmenge (etwa 1,3 ccm. — Seite 57, Anm. 3) berücksichtigt, so gelangt man bei III zu genau derselben Zahl 24,36 %.

Die nun zum Vergleich mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzte normale Buttersäure erwies sich dagegen als sehr beständig. Die Lösung blieb lange Zeit klar und farblos, und erst nahe der Endtemperatur von 250° nahm sie eine gelbliche Färbung an.

Aus 0,1895 g Substanz wurden
0,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd erhalten bei
21° und 711 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_8O_2$ — CO:
CO 0,17 %	31,81 %

Dabei hatte sich nur wenig Schwefeldioxyd (ca. 1 ccm) gebildet.

Die Lösung von normaler Valeriansäure,

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH ,$$

in konzentrierter Schwefelsäure wird gegen 140° blaßgelb; die Farbe geht dann mit steigender Temperatur in Braun über. Von 160° an wird eine schwache Bildung von Schwefeldioxyd bemerkbar. Endtemperatur 185°. Das aufgefangene Gas brannte mit rein blauer Flamme.

0,3115 g Substanz gaben
1,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18,5° und 715 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$:
CO 0,42 %	27,45 %

Die Isovaleriansäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH \,.\, CH_2 \,.\, CO_2H \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} ,$$

wird auch in schwefelsaurer Lösung gegen 145° gelblich gefärbt, dunkelt aber rasch nach, bis sie bei der Endtemperatur (174°) tiefbraun wird. Bei etwa 155° erscheint Kohlenoxyd, gegen 160° auch Schwefeldioxyd.

0,2025 g Substanz gaben
9,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 715 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$:
CO 5,16 %	27,45 %

Ob hier durch Abspaltung und nicht etwa durch Oxydation entwickeltes Kohlenoxyd vorliegt, läßt sich vorderhand nicht angeben.

Normale Capronsäure,

$$CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CO_2\,H$$

wird in schwefelsaurer Lösung gegen 140° blaßgelb; die Farbe wird immer intensiver, bis sie gegen 190° in Dunkelbraun übergeht. Von 160° an wird die Entwicklung von Schwefeldioxyd sichtbar und erst bei

höherer Temperatur erscheint etwas Kohlenoxyd. Die Endtemperatur des Versuches betrug 200°.

0,3020 g Substanz gaben
2,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
21° und 715 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$ — CO :
CO 0,82 %	24,14 %

Die gleichfalls primäre Isobutylessigsäure,

liefert beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bedeutend mehr Kohlenoxyd, dasselbe scheint aber einer tiefgreifenden Zersetzung der Säure seine Entstehung zu verdanken. Die Farbe der Lösung wird gegen 160° gelb, schon bei 170° braun, schließlich tritt Verkohlung ein. Während das Schwefeldioxyd schon von etwa 170° an erscheint und seine Menge mit steigender Temperatur rasch zunimmt, tritt das Kohlenoxyd erst von etwa 190° an auf. Schließlich wurde bis auf 200° erhitzt.

0,3057 g Substanz gaben
20,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 721 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$ — CO :
CO 7,44 %	24,14 %

Viel mehr Kohlenoxyd ergab wieder eine isomere sekundäre Säure, die Diäthylessigsäure,

$$(C_2H_5)_2 . CH . COOH ,$$

wenn auch relativ etwas weniger, als die analog gebaute Isobuttersäure und unter noch reichlicherer Bildung von Schwefeldioxyd (etwa 106 ccm).

0,2230 g Substanz gaben
32,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 717 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_{12}O_2 - CO$:
CO 15,74 %	24,14 %

Die Endtemperatur betrug 160°.

Der Vergleich der bei den letzten sechs Säuren erhaltenen Zahlen zeigt, daß von den (5) isomeren primären Säuren die mit normaler Kohlenstoffkette gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure widerstandsfähiger sind, als die mit verzweigter Kette; während die ersteren fast kein Kohlenoxyd liefern, ist die Menge desselben bei den letzteren nicht unbeträchtlich. Man kann aber wohl auch in diesem Fall von keiner Abspaltung im eigentlichen Sinne sprechen; das reichlich auftretende Schwefeldioxyd, sowie die Bräunung der schwefelsauren Lösung deuten vielmehr auf eine wenigstens teilweise oxydative Bildung des Kohlenoxyds.

Oechsner de Coninck und Raynaud[1] haben

[1] Comptes rendus, **136,** 1069 (1903).

ebenfalls verschiedene Säuren mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, und dabei die relative Geschwindigkeit, mit welcher die Zersetzung (Bräunung, Erscheinen von Schwefeldioxyd und Kohlen**di**oxyd) erfolgt, verglichen. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei normalen, primären Säuren die Beständigkeit mit der Länge der Kohlenstoffkette wesentlich abnimmt, und daß die Säuren mit verzweigter Kette (Isobuttersäure, Isovaleriansäure) viel leichter zersetzt werden, als die normalen Isomeren.

Hier sei noch erwähnt, daß die trockene Destilation von isobuttersaurem Calcium: Isobutyraldehyd, Pinakolin [1], Diisopropylketon, Isobuttersäure, aber kein Kohlenoxyd liefert [2]; dagegen tritt dasselbe auf in geringer Menge bei der Destillation von Calciumisovalerianat [3].

Von primären Fellsäuren habe ich noch die Palmitinsäure untersucht.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf dieselbe ergab wohl eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlenoxyd und zwar im wesentlichen zwischen 160° und 180°, jedoch wird diese Säure unter sehr reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd schon vorher so stark verkohlt, daß die Natur der Kohlenoxydentwickelung ganz unsicher ist. (Vergl. S. 18.) Es wurde bis auf 250° erhitzt.

[1] Vergl. dagegen Glücksmann, Monatsh. **16,** 897 (1895).

[2] Barbaglia und Gucci, Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 1572 (1880).

[3] Dilthey, ebenda **34,** 2115 (1901).

I. 0,2310 g Substanz gaben
8,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die beigemengte Luft nicht abgezogen) bei
16° und 716 mm Druck.

II. 0,4025 g Substanz lieferten
12,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 719 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_{32}O_2$ — CO :
CO	3,89 %	3,28 %	10,94 %

Die bei I. ermittelte Menge des gebildeten Schwefeldioxyds betrug 387 ccm.

Hier sei erwähnt, daß Vangel[1] beim Erhitzen der Stearinsäure, wie der Benzoësäure mit syrupdicker Phosphorsäure weder Kohlen-Monoxyd noch -Dioxyd erhielt.

Die alicyklische Hexahydrobenzoësäure kann als eine sekundäre Säure betrachtet werden. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun übergeht; schon von 135° an tritt Verkohlung ein unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd.

0,1795 g Substanz gaben
10,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
22° und 713 mm Druck.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 355 (1880).

Gefunden :	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$ — CO :
CO 5,94 %	21,87 %

Es wurde bis auf 160° erhitzt.

Dieses Ergebnis ist interessant, wenn man es mit der Beständigkeit der Benzoësäure selbst (vergl. S. 62) gegen Schwefelsäure vergleicht; es zeigt, wie stark die durchgreifende Hydrirung eines aromatischen Körpers seine Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure beeinträchtigt.

Besonders lehrreich erscheinen aber die bei der p-Oxydiphenyl- und der Diphenylessigsäure erhaltenen Zahlen, weil sie den Einfluß erkennen lassen, den der Ersatz einer Phenylgruppe der tertiären Säuren durch ein Wasserstoffatom ausübt. Bei der Triphenylessigsäure und ihrem p-Oxyderivat verläuft die Reaktion, wie früher (S. 48 und 49) erörtert wurde, quantitativ.

Die p-Oxy-Diphenylessigsäure[1] löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelorangerot, schließlich in Rotbraun übergeht. Schon von ungefähr 55° an entwickelt sich Kohlenoxyd, wenn auch bis etwa 120° nur in geringer Menge (ca. 2,5 ccm), dann aber, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefeldioxyd, reichlicher. Die erkaltete schwefelsaure Lösung scheidet beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag aus, was als ein Zeichen eingetretener Sulfonierung des Reaktionsproduktes angesehen werden kann.

[1] Bistrzycki und Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 125 (1897).

I. 0,2145 g Substanz gaben
17,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17,5° und 714 mm Druck.
Die Endtemperatur betrug 170°.

II. 0,2230 g Substanz entwickelten
19,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die beigemengte Luft nicht abgezogen) bei
17° und 694 mm Barometerstand.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3 - CO$:
CO	8,80 %	9,28 %	12,28 %

Wie man sieht, wird auch bei der p-Oxydiphenylessigsäure Kohlenoxyd reichlich durch Schwefelsäure abgespalten, jedoch bei weitem nicht so glatt, wie bei der entsprechenden tertiären Säure und erst bei höherer Temperatur.

Es war nun interessant, zum Vergleich das Verhalten der negative Substituenten enthaltenden Dibrom-p-oxy-diphenylessigsäure [1],

$$\begin{matrix} HO . C_6H_2 . Br_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH . COOH \quad ,$$

gegen konzentrierte Schwefelsäure zu untersuchen. Die Auflösung erfolgt erst gegen 90°; dabei geht die anfangs gelbe Farbe in braunrote über; gegen 160°

[1] Dieselbe wurde nach der Vorschrift von Tymieniecki (Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1898, Seite 32) dargestellt.

erscheint das Kohlenoxyd, zu gleicher Zeit aber auch das Schwefeldioxyd; die Lösung wird immer dunkler und nimmt schließlich gegen die Endtemperatur von 220° eine schwarz-violette Färbung an.

0,2295 g Substanz lieferten
10,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 711 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3Br_2$ — CO:
CO 4,82 %	7,25 %

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Bromgehalt der obigen Säure von keinem wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist.

Die Diphenylessigsäure ähnelt in ihrem Verhalten gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure der Diäthylessigsäure und entwickelt relativ die gleiche Menge Kohlenoxyd:

0,2595 g Substanz gaben
20,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
20° und 718 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$ — CO:
CO 8,61 %	13,21 %

Die anfangs grünlich-gelb gefärbte Lösung wird beim Steigen der Temperatur gelblich-braun. An Schwefeldioxyd hatten sich bei der Reaktion etwa 42 ccm gebildet. Die Lösung wurde allmählich bis auf 180° erhitzt.

Mit rauchender Schwefelsäure (von 7 % Anhydridgehalt) übergossen, gibt die Diphenylessigsäure schon bei Zimmertemperatur eine ziemlich stürmische Kohlenoxydentwicklung. Aus der schwefelsauren Lösung fällt nach dem Eingießen in Wasser ein weißer, pulveriger Körper. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn wurde er in Form farbloser rhombischer Täfelchen erhalten, die dem Schmelzpunkt (109°), sowie der Analyse nach als Benzhydryläther anzusehen sind.

0,1855 g Substanz gaben
0,6065 g Kohlendioxyd und
0,1117 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{22}O$:
C	89,17 %	89,14 %
H	6,69 %	6,29 %

Aus den Mutterlaugen krystallisierte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Benzhydrol selbst in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 67°, neben den rhombischen Täfelchen des Äthers.

Die Reaktion ist hier also verlaufen im Sinne der Gleichungen :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - COOH = CO + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH(OH) ,$$

$$2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH(OH) =$$

$$H_2O + (C_6H_5)_2CH - O - CH(C_6H_5)_2$$

und beweist, daß auch diarylierte Essigsäuren unter Kohlenoxydabspaltung in das entsprechende Carbinol übergehen können. Freilich ist diese Abspaltung nicht so glatt, wie bei den entsprechenden triarylierten Säuren und die Ausbeute an Carbinol bei weitem nicht quantitativ (im obigen Fall 0,7 g roher Benzhydryläther aus 4 g Diphenylessigsäure); jedoch ist die Feststellung dieser Analogie nicht ohne Interesse.

Auch ein Derivat der Diphenylessigsäure, nämlich der Tetranitrodiphenylessigsäureäthylester[1],

$$[C_6H_3(NO_2)_2]_2 . CH . COO . C_2H_5$$

wurde auf seine Fähigkeit zur Kohlenoxydabspaltung untersucht. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei 40—50°; die zuerst farblose Lösung wird bald gelb und färbt sich mit steigender Temperatur immer tiefer, bis sie gegen 150° ganz schwarz wird. Es wurde allmählich bis auf 280° erhitzt. Die Kohlenoxydentwicklung wird stärker erst bei ca. 200° unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefeldioxyd.

0,2300 g Substanz lieferten
7,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16,5° und 700 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_{10}N_4 - CO$:
CO 3,69 %	7,37 %

Es wird also auch hier Kohlenoxyd abgespalten,

[1] A. Werner, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1290 (1906).

obwohl in noch geringerem Maße und bei höherer Temperatur, als bei der Diphenylessigsäure selbst.

Die 2,5-Dimethylhydratropasäure[1],

$$(CH_3)_2 . C_6H_3 . CH(CH_3) . COOH$$

löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Erwärmen immer tiefer wird. Die Kohlenoxyd-Entwicklung ist am stärksten zwischen 140° und 160°; gleichzeitig erscheint aber auch Schwefeldioxyd.

0,2110 g Substanz lieferten
22,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2 - CO$:
CO 11,46 %	15,73 %

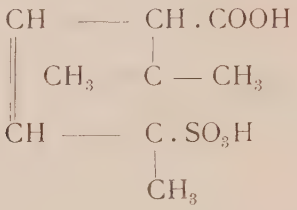
Die schwefelsaure Lösung wurde hier auf 190° erhitzt. Von der Natriumbicarbonatlösung waren etwa 85 ccm Schwefeldioxyd aufgenommen worden.

Diese Zahlen beweisen, daß auch eine Methylarylessigsäure reichlich Kohlenoxyd abspalten kann, wenn auch nicht quantitativ und erst beim Erhitzen, wie es übrigens von einer sekundären Säure zu erwarten war.

Die Sulfocamphylsäure, welche durch Abspaltung von einem Molekül Kohlenoxyd aus der

[1] Dargestellt nach der Vorschrift von Bistrzycki und Reintke, Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 845 (1905).

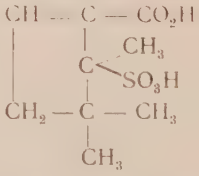
Camphersäure entsteht (S. 46), enthält noch ein Carboxyl, welches, wenn man für die Sulfocamphylsäure das Schema



annimmt [1], einen sekundären Charakter besitzt. Es war nun interessant festzustellen, ob und in welchem Grade diese Säure im Stande ist, beim Erhitzen mit Schwefelsäure Kohlenoxyd zu liefern.

Zu diesem Zweck wurde die Camphersäure mit konzentrierter Schwefelsäure allmählich bis auf 200° erhitzt. Dabei zeigte sich, daß das Volum des aufgefangenen Kohlenoxyds, sobald es den einem Molekül CO entsprechenden Wert erreichte (gegen 90°), trotz der steigenden Temperatur nur sehr wenig zunahm (vergl. S. 47); gleichzeitig aber trat eine rasche Zersetzung der Substanz ein, die durch Verkohlung

[1] Die zweite, für dieselbe aufgestellte Formel



verdient nach Aschan (Chemie der alicyklischen Verbindungen, Braunschweig, 1905, S. 572) weniger Vertrauen.

und sehr reichliche Schwefeldioxydbildung gekennzeichnet wurde.

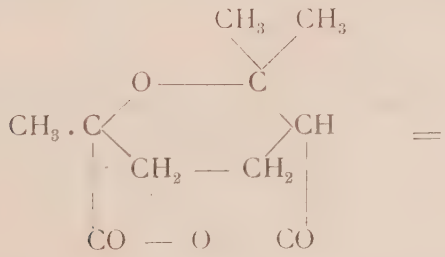
0,2345 g Substanz gaben
34,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
24° und 715 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4 - CO$:
CO 15,63 %	14,00 %

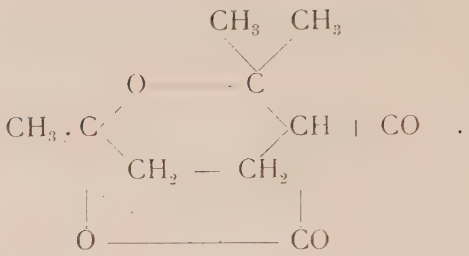
Die vorgelegte Natriumbicarbonatlösung enthielt etwa 132 ccm Schwefeldioxyd.

Dieser Befund kann als Bestätigung der Regel angesehen werden, daß durch eingetretene Sulfonierung der Substanz, ihre Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, in hohem Grade vermindert wird.

Als eine disekundäre Säure (S. 60) gehört hierher auch die Cineolsäure, welche besonders leicht in Form ihres Anhydrids bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd (bzw. auch Wasser) abspaltet, um in das Lacton der Oxycinensäure überzugehen [1] :



[1] H. Rupe und W. Lotz, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 4083 (1906).



Dieselbe Reaktion tritt ein bei der Bromierung des Cineolsäureanhydrids [1], indem unter Kohlenoxydentwickelung der Körper $C_9H_{11}O_3Br_3$ entsteht. Bei der trockenen Destillation des Anhydrids wird dagegen Methylheptenon und Kohlendioxyd neben wenig -Monoxyd erhalten [2].

Die primäre Phenylessigsäure lieferte sehr wenig Kohlenoxyd neben Schwefeldioxyd:

0,2080 g Substanz gaben
5,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd [3] bei
18° und 714 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8O_2 - CO$:
CO 2,93 %	20,59 %

Wie man sieht, wird die Fähigkeit, glatt Kohlenoxyd abzuspalten, welche die tertiäre Triphenylessigsäure auszeichnet, und welche durch Ersatz von einem

[1] H. Rupe und Lotz, l. c. 4079.

[2] Wallach und Gildenmeister, Ann. d. Chem. **246**, 274 (1888).

[3] Hier wurde die beigemengte Luft nicht abgezogen.

der Phenyle der letzten durch Wasserstoff in der Diphenylessigsäure schon bedeutend beeinträchtigt wurde, fast gänzlich aufgehoben, wenn zwei Phenylreste durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

Die o-Hydrocumarsäure,

$$C_6H_4(OH) . CH_2 . CH_2 . COOH$$

ergab gar kein Kohlenoxyd und nur Spuren von Schwefeldioxyd bei einer Endtemperatur von 230°.

Auf einer Oxydation dürfte im wesentlichen die Bildung von Kohlenoxyd aus dem normalen Ölsäureozonid,

$$\begin{array}{l} CH_3 . (CH_2)_7 . CH - CH . (CH_2)_7 . COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O - O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup\!\!\diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \end{array} ,$$

beruhen, welches durch Einwirkung von Ozon auf Ölsäure unter gewissen Bedingungen erhalten wird [1]. Das Ozonid entwickelt nämlich nach Molinari und Soncini [2], wenn es im Vakuum destilliert wird, bei 120° ein Gasgemisch, welches aus 2,7—7 % Kohlendioxyd, 71 %—88 % Kohlenoxyd, 16,5 % Methan und 5,5 % Wasserstoff besteht.

Unter den Substitutionsprodukten primärer Säuren zeichnet sich die Trichloressigsäure durch

[1] Molinari und Soncini, Chem.-Ztg. **1905**, 715; vergl. Harries und Thieme, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2844 (1906).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2738 (1906).

ihre Fähigkeit aus, Kohlenoxyd abzuspalten [1]. Schon im Jahre 1839 konstatierte Dumas [2], daß sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure teilweise in Chlorwasserstoffsäure, Kohlen-Monoxyd und -Dioxyd zerlegt wird. Engler und Stende [3] erhitzten die Trichloressigsäure 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr bis auf 300° und fanden, daß dabei ein glatter Zerfall in Trichloracetylchlorid, Kohlen-Monoxyd und -Dioxyd, sowie Salzsäure stattgefunden hatte:

$$2\,CCl_3.COOH = CCl_3.COCl + CO_2 + CO + 2\,HCl\ .$$

Die Trichloracetate werden nach Kolbe [4] bei der trockenen Destillation in das betreffende Metallchlorid, Phosgen und Kohlenoxyd zerlegt.

Joist und Löb [5] haben beobachtet, daß die Trichloressigsäure-Dämpfe bei der Berührung mit einem auf 700°—850° elektrisch erhitzten Platindraht, wenn Wasserdämpfe zugegen sind, in Kohlen-

[1] Hierbei sei bemerkt, daß die Trichloressigsäure eine gewisse Analogie mit den tertiären Säuren (S. 60) besitzt; es sind in ihr ja alle drei Wasserstoffatome des Methylrestes, welcher die Carboxylgruppe trägt, durch andere Atome, und zwar Chloratome, ersetzt worden.

[2] Ann. d. Chem. **32,** 101 (1839).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1443 (1893).

[4] Ann. d. Chem. **49,** 341 (1844); vergl. auch Malaguti, Ann. d. Chem. **56,** 287 (1845); Maumené, ebenda **133,** 154 (1865); L. Henry, Ber. d. D. chem. Ges. **12,** 1848 (1879); H. Beckurts und R. Otto, ebenda **14,** 577 (1881) (hier auch über Silbermono- und -dichloracetat).

[5] Zeitsch. f. Electrochemie **11,** 938 (1905); vergl. Chem. Ctrbl. 1906, I, 223.

Monoxyd und -Dioxyd, Salzsäure und Chlor gespalten werden.

In einer jüngst erschienenen Arbeit gibt O. Anselmino an [1], daß die Trichloressigsäure beim Erhitzen mit Resorcin oder mit Kresolen in Kohlendioxyd und Chloroform zerfällt, daß dagegen die Reaktion mit Phenol oder Thymol: Phosgen, Salzsäure und Kohlenoxyd liefert.

Durch diese Angabe angeregt, ließ mich Herr Prof. Bistrzycki auch die Trichloressigsäure untersuchen, sowie im Einverständnis mit Hrn. Dr. Anselmino dessen Versuche wiederholen und ergänzen.

Zuerst wurde die scharf abgepreßte und über Schwefelsäure getrocknete Trichloressigsäure (Kahlbaum) vom Schmelzpunkt 57° mit konzentrierter Schwefelsäure allmählich bis auf 220° erhitzt. Die bis zum Ende farblose und klare Lösung entwickelt gegen 160° Kohlenoxyd; dabei erscheint auch Schwefeldioxyd. Gleichzeitig aber tritt eine unliebsame Erscheinung ein: die noch unzersetzte Trichloressigsäure verflüchtigt sich und bildet einen krystallinischen Belag im Halse des Kolbens und im Gasableitungsrohr. Trotz aller Bemühungen gelingt es dann nicht, sie wieder mit der heißen Schwefelsäure in Kontakt zu bringen; folglich entzieht sich ein erheblicher Teil der Säure der Zersetzung, und die Kohlenoxydbestimmung kann nicht quantitativ durchgeführt werden.

So wurden in einem Fall aus 0,3685 g Substanz —

[1] Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **XVI,** 391 (1906).

5,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 16° und 719 mm Druck erhalten; bei einer zweiten Bestimmung aus 0,3065 g Substanz nur 4,1 ccm Kohlenoxyd (Luft nicht abgezogen) bei 18° und 708 mm Barometerstand.

Gar kein Kohlenoxyd hatte sich aber gebildet beim Erhitzen der Trichloressigsäure mit Phenol bis zum Siedepunkt des letzteren, was der Angabe von Anselmino zu widersprechen scheint. Ebenso negativ verlief übrigens die Reaktion bei der p-Oxytriphenylessigsäure die zum Vergleich gleichfalls mit Phenol erhitzt wurde. (Vergl. S. 48.)

Anders verhält sich dagegen die Trichloressigsäure beim Erhitzen mit Thymol: gegen 200° wird eine stärkere Gasentwickelung sichtbar; es entweichen Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffsäure [letztere gibt sich durch Erscheinen von Kohlendioxydbläschen in der Natriumbicarbonatvorlage kund (S. 19)]; dabei färbt sich der Kolbeninhalt anfangs gelb, dann braunrot. Die Endtemperatur des Versuches betrug 220°.

0,5670 g Trichloressigsäure mit 10 g Thymol gaben
11,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 716 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $CCl_3COOH - CO$:
CO 2,20 %	17,125 %

Mit Thymol erhitzt, liefert die Trichloressigsäure also tatsächlich ein wenig Kohlenoxyd, wahrschein-

lich entsprechend der Meinung Anselminos, nach dem Schema

Beim Erhitzen der Trichloressigsäure (0,6840 g) mit Resorcin (10 g), färbt sich der flüssige Kolbeninhalt gegen 150° dunkelrot, bei 170°—180° kommt es zu einer starken Gasentwickelung, wobei hauptsächlich ein Gemisch von Salzsäure und Chloroform entweicht (wie in einem besonderen Versuch festgestellt wurde), und gegen 220° gerät der nunmehr braun gefärbte Kolbeninhalt ins Sieden. Das im Schiff'schen Apparat über Kalilauge aufgefangene Gas (5,2 ccm — die event. vorhandene Luft nicht abgezogen — bei 18° und 700 mm Barometerstand) brannte beim Anzünden mit grün gesäumter Flamme. Das erkaltete Reaktionsprodukt, welches eine zähe, dunkelbraune Masse darstellt, liefert beim Behandeln mit kaltem Wasser einen zinnoberroten, flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich leicht mit kirschroter Farbe in Alkalilaugen und in Soda, und kann dann wieder aus der Lösung durch Kohlendioxyd ausgefällt werden. Die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Körpers zeichnet sich durch starke grüne Fluorescenz aus. (Vergl. Anhang II).

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die während des Versuches durchgeleitete Kohlensäure an der Reaktion teilnehme (Kohlendioxyd läßt sich nämlich

leicht in das Molekül des Resorcins einführen unter Bildung von β-Resorcylsäure, wie Bistrzycki und v. Kostanecki [1] gefunden haben) und die Bildung von Kondensationsprodukten erleichtere, wurde das Zusammenschmelzen auch im Luftstrom unternommen; irgend eine Veränderung im Verlauf der Reaktion war aber dabei nicht zu konstatieren; die resultierende Schmelze lieferte denselben, grün fluoreszierenden Körper. Die Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Resorcin war also nicht ganz übereinstimmend mit der Angabe von Anselmino verlaufen; ihr Gang scheint vielmehr recht kompliziert gewesen zu sein, was das Auftreten der Salzsäure, sowie des mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases (dessen Natur nicht näher ermittelt wurde) beweist [2].

Acylchloride.

Zum Schluß seien noch das Acetylchlorid und das Diphenylchloressigsäurechlorid erwähnt. Der erstere dieser Körper zerfällt nach Joist und Löb [3] in Salzsäure, Kohlenoxyd und Äthylen, wenn seine Dämpfe mit einem auf 700—850° elektrisch erhitzten Platindraht in Berührung kommen. — Das Diphenylchlor-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **18,** 1983 (1885).

[2] Nach gefl. Privatmitteilung des Herrn Dr. Anselmino hat derselbe verhältnismäßig viel weniger Resorcin angewandt, worauf die Verschiedenheit unserer Befunde zurückzuführen sein dürfte.

[3] Zeitsch. f. Electrochemie **11,** 938 (1905); vergl. Chem. Ctrbl. **1906,** I, 223.

essigsäurechlorid spaltet bei der Destillation im Vakuum Kohlenoxyd ab unter Bildung von Benzophenonchlorid [1].

Während des Druckes dieser Dissertation erschienen drei Abhandlungen, in denen weitere Kohlenoxyd-Abspaltungen aus Acylchloriden beschrieben werden. Gabriel [2] stellte fest, daß Phtalyl-glycylchlorid $C_8H_4O_2 : N — CH_2 — COCl$ beim Erhitzen auf ca. 240° unter Entwickelung der äquimolekularen Menge Kohlenoxyd in Chlormethyl-phtalimid,

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2Cl \quad ,$$

übergeht.

Schmidlin und Hodgson [3] beobachteten, daß Triphenylacetylchlorid, $(C_6H_5)_3C . COCl$ schon beim Schmelzpunkt (128-129°) stürmisch Kohlenoxyd entwickelt, eine Reaktion, die gleichzeitig auch von Bistrzycki und Landtwing [4] aufgefunden wurde. Letztere Autoren haben diese Abspaltung bereits bei mehreren Chloriden näher untersucht und gefunden, daß sie beim bloßen Erhitzen (für sich) von

Triphenylacetylchlorid,
Diphenyl-p-tolylacetylchlorid,
Methyl-di-p-tolylchlorid und
Diphenylchloracetylchlorid (s. oben)

[1] Staudinger, Ann. d. Chem. **356,** 72 (1907).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 242, (1908).
[3] Ebenda, S. 439 ff.
[4] Ebenda, S. 686.

quantitativ verläuft, während sie beim Diphenylacetylchlorid nur die Hälfte der berechneten Menge und beim Palmitylchlorid fast gar kein Kohlenoxyd liefert.

VII. KAPITEL.

Kohlenoxyd aus Ketonen und Aldehyden, Alkoholen und Äthern.

Die hierher gehörigen Abspaltungen sind ganz vereinzelt und teilweise von fraglicher Natur. Als bemerkenswerteste unter ihnen sei die Zersetzung hervorgehoben, die der α-Brom-α-Phenyl-Acetessigester [1] und der α-Brom-α-Propionyl-Phenylessigester [2] beim Destillieren mit Wasserdampf in Kohlenoxyd, Bromwasserstoff und Methylatropa-, bzw. Atropasäureester erleiden :

$$CH_3 . CH_2 . CO . CBr . (C_6H_5) . CO_2R \longrightarrow CH_3 . CH : C(C_6H_5) . CO_2R$$

und

$$H_2C . H . CO . C . Br . (C_6H_5) . CO_2 . C_2H_5 = CO + HBr + H_2C : C(C_6H_5) . CO_2 . C_2H_5 .$$

Nach Dimroth wird diese auffallende Reaktion durch die Anhäufung negativer Gruppen im Molekül bedingt.

[1] Dimroth und Feuchter, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2252 (1903).

[2] Dimroth und Eble, ebenda **39,** 3928 (1906).

Wird Methylalkohol mit Zinkstaub erhitzt, so zerfällt er glatt in Wasserstoff und Kohlenoxyd; daneben findet auch in geringem Masse eine Reduktion zu Methan statt [1]. Ähnlich zerfällt der Äthylalkohol mit Zinkstaub in der Glühhitze in Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd; bei niedriger Temperatur dagegen liefert er, gleich einigen höheren Alkoholen, das entsprechende Olefin und Wasserstoff [2]. Schon Saussure [3] hat übrigens die Bildung von Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd beim Leiten von Äthylalkohol-Dämpfen durch glühende Röhren konstatiert.

Mit den Zersetzungen, welche Alkohole bei hoher Temperatur und unter Einwirkung verschiedener Kontaktsubstanzen erleiden, hat sich eingehend Jpatiew [4] befaßt. Nach seinen Beobachtungen zerfällt der Äthylalkohol, wenn seine Dämpfe durch ein auf 820—830° erhitztes Glasrohr geleitet werden, in Wasserstoff und Aldehyd, welch' letzterer sich größtenteils in Methan und Kohlenoxyd spaltet. Denselben Zerfall erleidet Äthylalkohol und seine höheren Homologen in erhitzten Messingröhren. Der Acetaldehyd selbst wird in eisernen Röhren glatt

[1] Jahn, Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 983 (1880).

[2] Jahn, l. c. 987; vergl. auch Nef, Ann. d. Chem. **318,** 196 (1901).

[3] Gmelin, Handbuch **IV,** 552. IV. Aufl., 1848.

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3581 (1901); **35,** 1057 (1902); **36,** 1990 (1903); **37,** 2986 (1904); vergl. Berthelot, ebenda **7,** 1648 (1874).

in Methan und Kohlenoxyd gespalten [1]. Anders verläuft dagegen die Zersetzung der Alkohole in der Hitze unter Anwendung von Aluminiumchlorid (oder Graphitmasse) als Kontaktsubstanz: als Spaltungsprodukte erscheinen dann Wasser und die entsprechenden Olefine. Die « Aldehydspaltung » tritt ein auch bei aromatischen Alkoholen, z. B. Benzylalkohol; derselbe zerfällt beim Erhitzen im Messingrohr in Wasserstoff und Benzaldehyd, welcher dann Benzol und Kohlenoxyd liefert.

Eine starke katalytische Wirkung üben gereinigte Tierkohle und besonders Quarzsand aus; über diese Substanzen bei 350—400° geleitet, werden Äthylalkoholdämpfe teilweise in Äthylen und Wasser, teilweise in Methan und Formaldehyd dissoziiert, welch' letzterer in Wasserstoff und Kohlenoxyd zerfällt [2].

Nach Tischtschenko [3] spalten sich Methyl-, Äthyl-, sowie Propyl-Äther in Aldehyd und den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoff beim vorsichtigen Erhitzen im Verbrennungsrohr. Die gebildeten Aldehyde werden dann in Kohlenoxyd und ein Paraffin zerlegt, wobei als Nebenprodukte in geringer Menge ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff auftreten. Ebenso hat Nef [4] beim Erhitzen des

[1] Nach Nef (Ann. d. Chem. **318,** 196 [1901]) entsteht dabei intermediär Methylen und Formaldehyd.

[2] Senderens, Compt. rend. **144,** 381, (1907); vergl. Chem.-Ztg. **1907,** 259.

[3] Journ. russ. phys. chem. Ges. **31,** 784; vergl. Chem. Ctrbl. **1900,** I, 585.

[4] Ann. d. Chem. **318,** 196 (1901).

Äthyläthers mit Bimstein auf 590° Aldehyd (welcher in Methan und Kohlenoxyd gespalten wird), Äthan, Äthylen und Wasserstoff erhalten.

Erhitzt man Benzaldehyd mehrere Stunden auf seinen Siedepunkt in Gegenwart von Palladiummohr, so erhält man gleichfalls Kohlenoxyd, jedoch nur in sehr geringer Menge [1].

Acetophenon liefert im zugeschmolzenen Rohr bei 310—370° ein Gasgemisch, welches vorwiegend aus Kohlenoxyd, neben Kohlendioxyd, Methan und Wasserstoff besteht; der Verlauf der Reaktion ist übrigens recht kompliziert und führt zu verschiedenen Kondensationsprodukten, wie Dypnon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = CH \\ \quad H_3C \quad CO . C_6H_5 \end{array} ,$$

α-β′-Diphenylfurfuran,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C : CH \\ \qquad\qquad\quad \diagdown O \\ \qquad\quad HC : C . C_6H_5 \end{array}$$

und Triphenylbenzol [2].

Barbier uud Roux [3] leiteten durch ein auf Rotglut erhitztes kupfernes Rohr Acetophenondämpfe

[1] Knoevenagel und Heckel, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2830 (1903).

[2] Engler und Dengler, Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1445 (1893).

[3] Bull. Soc. Chim. [2] **46,** 270 (1886).

und fanden dabei als Hauptprodukte der Zersetzung Benzol, Diphenyl, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Wasserstoff. Unter gleichen Bedingungen wurden aus Benzophenon Benzol, p-Diphenylbenzol, Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet; wenn aber die Temperatur bis auf die Weißglut gesteigert wurde, dann traten nur Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenstoff auf. — Als Zersetzungsprodukte des Acetons in der Rotglut wurden der Hauptsache nach Kohlenoxyd, Methan und Äthylen nachgewiesen.

Wird Dibenzylketon 14 Stunden lang im Bombenrohr auf 200—360° erhitzt, so wird Kohlenoxyd abgespalten und aus dem Rest Toluol gebildet unter Mitwirkung von Wasserstoff, welcher aus anderen, zertrümmerten Molekülen des Ketons stammt [1]:

$$(C_6H_5 . CH_2)_2 . CO + H_2 = 2\,C_6H_5 . CH_3 + CO .$$

Das p-Benzochinon wird durch Silberperoxyd in statu nascendi zu Maleïnsäure und Kohlendioxyd oxydiert; daneben treten in geringer Menge auch Kohlenoxyd und Ameisensäure auf [2] (Oxydation?).

Vermutlich ist auch das bei langem Erhitzen von Campher auf 360° entwickelte Gas Kohlenoxyd [3].

Größere Mengen von Kohlenoxyd entstehen bei

[1] Engler und Löw, Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1438 (1893).

[2] R. Kempf, Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 3715 (1906); dort auch Beschreibung des Apparates zur Bestimmung der beiden Kohlenoxyde.

[3] de Montgolfier, Ann. de Chim. et de Phys. [5] **14,** 64 (1878); A. Haller in Wurtz' Dictionnaire, II. Suppl. **2,** 896.

der Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium [1], jedoch höchst wahrscheinlich nicht durch direkte Abspaltung bereits vorhandener Carbonylgruppen, sondern durch einen Oxydationsvorgang.

Das gleiche gilt allem Anscheine nach für die seit langem bekannte Bildung von Kohlenoxyd (neben Kohlen- und Schwefel-Dioxyd) bei starkem Erhitzen von Rohrzucker mit konzentrierter Schwefelsäure [2], während das bei der trockenen Destillation von verschiedenen Zuckerarten (Rohr-, Milch-, Traubenzucker, Raffinose) entwickelte Kohlenoxyd seine Entstehung einer sehr kompliziert verlaufenden Abspaltung verdankt, die zugleich auch Kohlendioxyd, Methan, Äthylen, Acetylen und vieles andere liefert [3].

Die von mir in dieser Gruppe angestellten Versuche beziehen sich auf zwei Körper: das Pentadecyl-p-tolylketon und den Traubenzucker. Beim Erhitzen des ersten mit konzentrierter Schwefelsäure kam es zu einer geringen Kohlenoxydentwickelung, (noch nicht 2 % anstatt der für $C_{23}H_{38}O - CO$ berechneten Menge von 8,75 %) neben sehr reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd (etwa 350 ccm bei Anwendung von 0,2670 g Substanz).

Der Traubenzucker wird durch konzentrierte

[1] Hofer, Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 651, 655 (1900).

[2] Filhol, Ann. d. Chem. **56,** 219 (1845); Marchand, ebenda, **60,** 264 (1846).

[3] Vergl. Tollens, Handb. der Kohlenhydrate, II. Aufl., Bd. I, Seite 129 (Rohrzucker), Seite 46 (Traubenzucker); sowie v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, II. Aufl., Braunschweig, 1895.

Schwefelsäure leicht zersetzt: schon unter 100° tritt eine nicht unbeträchtliche Bildung von Kohlenoxyd ein, die mit steigender Temperatur (bis 240°) immer stärker wird. Die sehr reichliche Entwickelung von Schwefeldioxyd, sowie die fortschreitende Schwärzung der schwefelsauren Lösung deuten auf eine tiefgreifende Zerstörung des Moleküls.

0,2095 g Substanz lieferten
17,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 718 mm Druck.

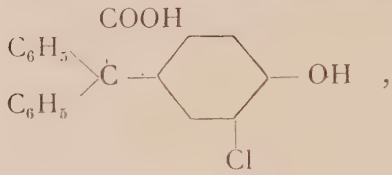
Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_{12}O_6 + H_2O) - CO$:
CO 9,27 %	14,14 %

Die Menge des dabei gebildeten Schwefeldioxyds betrug etwa 120 ccm.

ANHANG I.

In vorstehender Arbeit wurde eine neue Verbindung genannt, über die Folgendes zu bemerken ist :

m-Chlor-p-oxy-triphenylessigsäure,



wurde durch Kondensation von Benzilsäure (10 g) mit käuflichem o-Chlorphenol (6 g) bei Gegenwart von Zinntetrachlorid (12 g) in siedender Benzollösung (60 ccm) erhalten. Die Kochdauer betrug 20 Minuten. Das tief rot gefärbte Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Wasser durchgeschüttelt. Es schied sich dabei ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, welcher abgesaugt und durch einmaliges Krystallisieren aus Benzol + Ligroin gereinigt wurde. Der so gewonnene Körper bildet farblose, mikroskopische Täfelchen vom Schmp. 189°, die in Alkohol, Äther, Eisessig schon in der Kälte, bei Siedehitze in Benzol leicht löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich unter Kohlenoxydentwickelung mit Gelborangefarbe, die beim Erwärmen in ein bräunliches Rot übergeht. Die bei der Chlorbestimmung

erhaltenen Zahlen stimmen für die erwartete m-Chlor-p-oxy-triphenylessigsäure.

0,2103 g Substanz gaben
0,0874 g AgCl.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Cl$:
Cl 10,29 %	10,48 %

Wird nun die vom Wasser abgehobene und filtrierte Benzolschicht wiederholt mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, so werden durch die letztere noch beträchtliche Mengen der chlorierten Säure aufgenommen ; gleichzeitig aber kommt es zu einer neuen Ausscheidung eines schwach gelb gefärbten, fein verteilten Niederschlages, welcher nach dem Absaugen aus 50 %iger Essigsäure umkrystallisiert werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen gelblichen Nädelchen besitzen den Schmelzpunkt 229° und erweisen sich als chlorfrei. Dieses Nebenprodukt, welches sonst die Eigenschaften eines Lactons aufweist, verdankt seine Entstehung, wie später angestellte Untersuchungen dargelegt haben [1], dem das käufliche o-Chlorphenol stets begleitenden Phenol. Seine Natur ist noch fraglich.

[1] Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. Bistrzycki.

ANHANG II.

Im Anschluß an die Mitteilung über den beim Zusammenschmelzen von Resorcin mit Trichloressigsäure erhaltenen, grün fluorescierenden Körper sei hier erwähnt, daß unter verschiedenen Bedingungen Resorcin mit Leichtigkeit ähnliche Kondensationsprodukte liefert, und daß dieselben schon längst bekannt sind. So erhielten Barth und Senhofer [1] bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Resorcin unter Druck einen « dichroïstischen, grünen Körper »; zu einer eben solchen Substanz gelangten auch E. Kopp [2] beim Behandeln des Resorcins mit rauchender Schwefelsäure, Böttinger [3] bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Resorcin, dann Barth und Weidel [4] beim Erhitzen des Resorcins mit Salzsäure im Rohr auf 150—180°. Grimaux [5] erhitzte das Resorcin mit Chlorzink und gewann dabei einen pulverigen, nicht krystallisierbaren Körper, der sich durch starke grüne Fluorescenz

[1] Ann. d. Chem. **164,** 122 (Anmerkung), (1872).

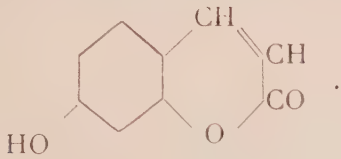
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **6,** 447 (1873); vergl. Annaheim, ebenda, **10,** 975 (1877).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **9,** 182 (1876).

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 1464 (1877).

[5] Compt. rend. **121,** 88 (1895).

seiner Lösungen auszeichnete, daneben geringe Menge von Umbelliferon,



Schließlich erhielten R. Meyer und K. Marx[1] beim Erhitzen des Resorcins für sich, sowie mit verschiedenen Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, Schwefelsäure und Zinntetrachlorid neben einem farblosen, krystallisierbaren, nicht näher definierten Körper $C_{14}H_{12}O_3$, eine braune Substanz, deren alkalische Lösungen die charakteristische grüne Fluorescenz aufwiesen. Das Entstehen dieser Substanz wird von den genannten Autoren der Selbstkondensation des Resorcins unter der Einwirkung der hohen Temperatur zugeschrieben.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 1451 (1907).

REGISTER.

Die fett gedruckten Seitenzahlen beziehen sich auf Substanzen, deren Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, in der vorstehenden Arbeit experimentell geprüft worden ist.

Acetaldehyd 94.
Aceton 97.
Acetondicarbonsäure 14.
Acetophenon 96.
Acetylchlorid 90.
α-Alanin 32, **33.**
β-Alanin **34.**
Ameisensäure 7, 8.
Ameisensäure-amylester 9.
Ameisensäure-äthylester 9.
Ameisensäure-methylester 8.
Äpfelsäure 11, 28.
Äthoxyacetylchlorid 32.
Äthylalkohol 94.
Äthyläther 95.
Äthylweinsäure 28.
Atropasäure 52.
Benzaldehyd 96.
Benzilmethyläthersäure 31.
Benzilsäure 24, 25.
p-Benzochinon 97.
Benzoësäure 62, 75.

Benzoïn 44.
Benzophenon 97.
Benzoylameisensäure **40.**
Benzoylbrenztraubensäure 43.
Benzylalkohol 95.
Benzyl-di-(p-tolyl)-essigsäure 51.
Brenztraubensäure 39, **40.**
α-Brom-α-Phenyl-Acetessigester 93.
α-Brom-α-Propionyl-Phenylessigester 93.
Buttersäure norm. **70.**
Campher 97.
Camphersäure 46, **47.**
Camphoronsäure **53.**
Capronsäure norm. **71.**
Chinasäure **28.**
m-Chlor-p-oxytriphenylessigsäure **52,** 100.
Cineolsäure 83.
Citronensäure 13.
Diäthylessigsäure **73.**
Dibenzylketon 97.
Dibrom-p-oxydiphenylessigsäure **77.**
Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure 59.
4,4′-Dichlorbenzilsäure-methylester 26.
Diglykolsäure 21.
4,6-Dimethoxy-triphenylessigsäure 53.
2,5-Dimethyl-hydratropasäure **81.**
Dimethylmalonsäure **54.**
Dimethylphenylessigsäure 50.
Dioxobernsteinsäureester 44.
2,4-Dioxytriphenylessigsäurelacton **58.**
Diphenylacetylchlorid 92.
Diphenylanilidoessigsäure 61.
Diphenylchloressigsäure 61.

Diphenylchloressigsäurechlorid 90, 91.
Diphenylcyanessigsäureäthylester 61.
Diphenylenglykolsäure 26.
Diphenylessigsäure **78, 79.**
Diphenylglykolsäure 24, 25.
Diphenyl-p-kresyl-essigsäurelacton **57.**
Diphenylmethoxyessigsäure 31.
Diphenyl-p-tolyl-acetylchlorid 91.
Diphenyl-p-tolyl-essigsäure-methylester **55.**
Formamid 9.
Formiate 8.
Glykokoll 32.
Glykolsäure 21, 28.
Guajacolglykolsäure **31.**
Hexahydrobenzoësäure **75.**
Homophthalsäure 42.
o-Hydrocumarsäure 85.
α- und β-Isatropasäure 65.
Isobuttersäure **68,** 74.
Isobutylessigsäure **72.**
Isovaleriansäure **71,** 74.
Ketipinsäureester 44.
Kohlensuboxyd 67.
p-Kresyldiphenylessigsäurelacton **57.**
Lävulinsaures Kalium 98.
Lysinchlorhydrat 33.
Mandelsäure 21, **22,** 24, 28.
Mesoxalsäure 44.
Methoxydiphenylessigsäure 61.
o-Methoxyphenoxyessigsäure **31.**
α-Methoxy-phenylessigsäure **30.**
o-Methoxytriphenylessigsäure 53.
Methylalkohol 94.

Methyläther 95.
Methyl-diphenylessigsäure 50.
Methyl-di-p-tolyl-chlorid 91.
Methyl-di-p-tolylessigsäure 50.
Methylformamid 9.
Milchsäure 13, **14,** 28.
Milchzucker 98.
Ölsäureozonid 85.
Oxalbernsteinsäureester 43.
Oxalessigester 42.
Oxalester 37.
Oxalsäure 8, 35.
Oxalsaure Salze 35, 36.
Oxamid **38.**
Oxomalonsäureester 44.
α-Oxybuttersäure 28.
β-Oxybuttersäure 28.
p-Oxydiphenylessigsäure **76.**
α-Oxyisobuttersäure 21.
Oxyisobutylameisensäure 10.
α-Oxymargarinsäure 27.
α-Oxymyristylsäure 27.
α-Oxypalmitinsäure 27.
Oxyphenanthryl-glyoxylsäure 45.
Oxyphenyldiphenylenessigsäure 51.
β-Oxypropionsäure 28.
α-Oxystearinsäure 27.
p-Oxytriphenylessigsäure **48, 88.**
Palmitinsäure **74.**
Palmitylchlorid 92.
Pentadecyl-p-tolylketon **98.**
α-Phenoxyzimmtsäure 29.
Phenylchloressigsäure 34.

Phenylessigsäure **84.**
Phenylglykolsäure 21, **22,** 24, 28.
β-Phenyl-α-milchsäure 10.
Phenyloxalessigester 43.
Phthalonsäure 41.
Phthalyl-glycyl-chlorid 91.
Propyläther 95.
Raffinose 98.
Rohrzucker 98.
Stearinsäure 75.
Sulfocamphylsäure **81.**
Tetranitrodiphenylessigsäureäthylester **80.**
Traubensäure 28.
Traubenzucker **98.**
Trichloressigsäure 85, **87** ff.
Trichloressigsaure Salze 86.
Trimethylessigsäure 51.
2,4,6-Trinitrobenzoësäure **63.**
Triphenylacetylchlorid 91.
Triphenylessigsäure 50.
Valeriansäure norm. **70,** 74.
Weinsäure 12, 28.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem hoch verehrten Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die freundliche Anregung und liebevolle Unterstützung meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

VITA.

Am 17. September 1874 wurde ich, Bolesław v. Siemiradzki, in Rom als Sohn des Kunstmalers Heinrich v. Siemiradzki und seiner Gemahlin Marie, geb. v. Prószyńska, geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst im III. Gymnasium in Warschau, sodann im k. k. III. Gymnasium zu Krakau, wo ich im Jahre 1894 die Maturitätsprüfung bestand. Darauf absolvierte ich 2 Semestér am Landwirtschaftlichen Institut der Universität Breslau und weitere 4 Semester an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin. Hier bestand ich im Jahre 1897 das Diplomexamen. Im Wintersemester 1897-1898 bezog ich die Technische Hochschule daselbst (Abteilung für Chemie und Hüttenkunde) und verließ sie im Jahre 1901 mit dem Diplom eines technischen Chemikers und Diplom-Ingenieurs. Nach zweijähriger Praxis in der chemischen Industrie wurde ich zum I. Assistenten beim I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ernannt und verblieb in dieser Stellung zwei Jahre lang. Die mündliche Doktorprüfung in Chemie, Physik und Geologie habe ich am 18. Juli 1907 bestanden.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulusdruckerei.